

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

MICHÈLE BOLTE

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.

Licenciée-ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

SUR LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE A L'AIR
DES MERCURIIMIDODISULFATES

DEUXIÈME THÈSE :

" Propositions données par la Faculté "

Soutenues le 20 Décembre 1967 devant la commission d'examen

Président : M. A. VIALARD

Membres du Jury :

M. R. KOHLMULLER

M. M. CAPESTAN

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT-FERRAND

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

PAR

MICHÈLE BOLTE

Ingénieur-Chimiste E. N. S. C. C.
Licenciée-ès-Sciences

PREMIÈRE THÈSE :

SUR LA DÉCOMPOSITION THERMIQUE A L'AIR
DES MERCURIIMIDODISULFATES

DEUXIÈME THÈSE :

“ Propositions données par la Faculté ”

Soutenues le 20 Décembre 1967 devant la commission d'examen

Président : M. A. VIALARD

Membres du Jury :

M. R. KOHLMULLER
M. M. CAPESTAN

PERSONNEL FACULTE des SCIENCES ANNEE SCOLAIRE 1967-1968

Doyen : M. SAUREL Jean
1er Assesseur : M. KOHLMULLER Robert
2ème Assesseur : M. RAOULT Gaston

Professeurs

M. RAMBAUD René	Chimie	T
M. BLANC Eugène	Mécanique Rationnelle	T
M. ROQUES Maurice	Géologie	T
M. LAPADU-HARGUES Pierre	Minéralogie	T
M. TRUFFAULT Robert	Chimie organique	T
M. LUTZ Hubert	Biologie animale	T
M. RAOULT Gaston	Physique	T
M. CHAMPAGNAT Paul	Physiologie Végétale	T
M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain	Chimie	TP
M. AVAN Louis	Physique expérimentale	T
M. PARIAUD Jean-Charles	Chimie Physique	T
Mme HENNEQUIN Françoise	Mathématiques	T
Mlle BERTHET Ginette	Physique	TP
M. LOISEAU	Botanique	T
M. COMBE René	Physique	TP
M. de PUYTORAC Pierre	Zoologie	T
Mme AVAN Madeleine	Physique	TP
Mlle DONDON Marie-Louise	Chimie physique	TP
M. DELOST Paul	Physiologie animale	TP
M. SAUREL Jean	Physique	TP
M. VIALARD André	Chimie	TP
M. KOHLMULLER Robert	Chimie Minérale	T
M. GUILLAUME Marcel	Algèbre	T
M. COMBE Jean	Physique générale	T
M. HENNEQUIN Paul-Louis	Mathématiques appliquées	T
M. L'HERITIER	Génétique	T

Professeurs sans Chaire

M. PETERLONGO Jean Marc	Géologie
M. BAILLAUD Lucien	Botanique
M. VESSIERE Roger	Chimie
M. BATHIER Marcel	Physique
Mlle DUCHER Suzanne	Chimie
M. FALGAS Maurice	Mathématiques
M. ROCHE Jean-Etienne	Physique
M. MARTINET Pierre	Chimie
M. MAISONNEUVE Jacques	Géologie
M. CAPESTAN Michel	Chimie
M. LENOIR Marcel	Mathématiques
M. THOMAS Jean	Physique

MAITRES de Conférences

M. BERNARD Maurice	Physique
M. JOYON Louis	Zoologie
M. ISABELLE Didier	Physique
M. CAUBERE Paul	Chimie
M. SOULAGE René	Géophysique Générale
M. DUFURE Jean-Paul	Biologie animale
M. COURDUREUX Jean-Claude	Zoologie
M. ARIBAUD François	Mathématiques

Chargés d'enseignement

M. CHADEYRAS Marcel	Mathématiques
M. BADRIKIAN Albert	Mathématiques
Mme BESSERRE Anne Marie	Mathématiques
M. BOILLAT Guy	Mathématiques
M. LE THANH Phong	Mathématiques
M. JEAN Claude	Physiologie animale

Attachée Principale

Mme CHOPART Marie-Louise

AVANT PROPOS

=====

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Chimie Minérale II sous la direction de M. le Professeur CAPESTAN. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma reconnaissance pour les conseils avisés et amicaux avec lesquels il a constamment guidé ces recherches.

Que M. le Professeur VIALARD et M. le Professeur KOHLMULLER trouvent ici l'expression de mes remerciements pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de faire partie du jury.

Je remercie également tous mes camarades de laboratoire dont j'ai pu apprécier la complaisance et l'esprit d'entraide.

Mes remerciements s'adressent enfin au Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a permis d'accomplir ce travail dans les meilleures conditions.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546606_0012

INTRODUCTION

Les dérivés "amides et imides" de l'acide sulfurique constituent une classe importante de composés parmi lesquels on trouve :

l'acide amidosulfurique $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$

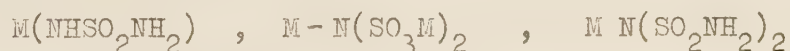
le sulfamide $\text{NH}_2 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$

l'acide imidodisulfurique $\text{NH} \begin{array}{l} \diagup \text{SO}_3\text{H} \\ \diagdown \text{SO}_3\text{H} \end{array}$ dont on ne connaît que les sels

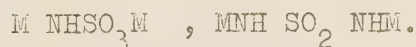
l'imidodisulfamide $\text{NH} \begin{array}{l} \diagup \text{SO}_2\text{NH}_2 \\ \diagdown \text{SO}_2\text{NH}_2 \end{array}$

Les atomes d'hydrogène, portés par les atomes d'azote de ces dérivés sont acides et peuvent donc dans des conditions convenables être remplacés par des atomes métalliques. On obtient :

- en solution aqueuse



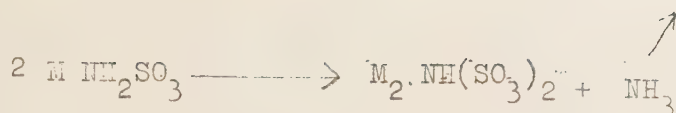
-- dans l'ammoniac liquide



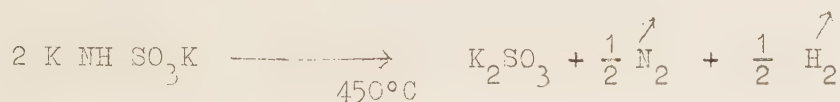
La formation de dérivés N métalliques est beaucoup plus facile si le métal utilisé est l'argent ou le mercure II. C'est ainsi qu'en milieu aqueux on prépare facilement les dérivés mercurés des acides amido et imidodisulfurique.

Le comportement thermique de ces dérivés a fait l'objet de quelques études. On sait que les amidosulfates alcalins se transforment en atmosphère sèche et à 250°C en imidodisulfates (1) selon la

réaction :



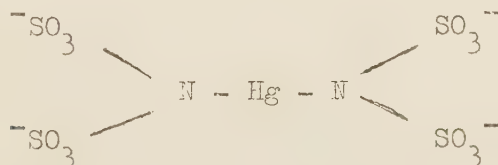
tandis que les amidosulfates substitués sur l'azote conduisent, dans les mêmes conditions mais à température supérieure, au sulfite :



Une étude des dérivés métalliques des amido et imidodisulfates a été entreprise au laboratoire en vue de déterminer les conditions de leur formation et d'étudier leur comportement thermique. Un des premiers résultats de cette étude a été la constatation que la thermolyse sèche d'un mercuriamidosulfate alcalin conduit dans un premier temps au mercuriimidodisulfate (2)



Nous nous sommes, pour notre part, intéressé aux mercuriimidodisulfates, sels de l'anion tétravalent



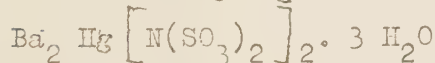
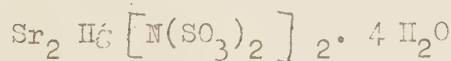
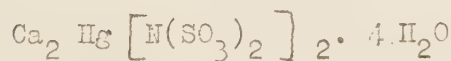
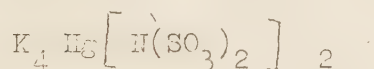
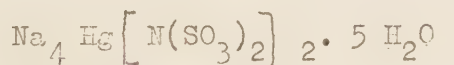
De nombreux mercuriimidodisulfates ont déjà été préparés par BERGLUND entre 1870 et 1880 (3) puis par DIVERS et HAGÅ vers 1890 (4). Ils ont notamment préparé les sels de Na, K, Ba, Sr, Ca, Ag, Mg, Zn, Selon ces auteurs ces différents sels semblent cristalliser

avec un nombre élevé de molécules d'eau (nombre qui pour un même métal peut varier d'un auteur à l'autre). Ils signalent également l'existence de produits beaucoup plus mercurés tels que :

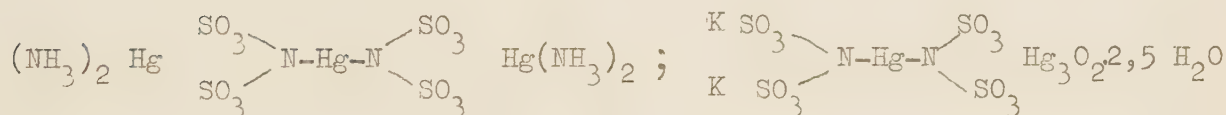


Notre travail a consisté dans un premier temps à préparer divers mercuriimidodisulfates et à préciser leur degré d'hydratation.

Nous avons obtenu :



ainsi que



L'étude de la thermolyse de ces produits n'a, à notre connaissance, jamais été abordée.

Les premières expériences réalisées nous ont montré que, la thermolyse en atmosphère anhydre ne présentait pas grand intérêt. En atmosphère humide au contraire la thermolyse se traduisait par une fixation d'eau qui pouvait conduire au mercuriamidosulfate de mercure



Nous avons donc essayé de déterminer le processus de cette hydrothermolyse. Pour ceci nous avons étudié d'une part l'hydrolyse des imido- et mercuriimidodisulfates dans différentes conditions de milieu et de température, d'autre part le comportement de tous les produits intermédiaires que nous étions amenés à envisager. C'est le cas en particulier pour une ammine du sulfate de mercure (II) inconnue jusqu'alors :



METHODES d'ETUDE
=====

A) Analyses chimiques

Tous les produits que nous avons étudiés contiennent de l'azote, du mercure, du soufre et un métal alcalin ou alcalino-terreux. Ces divers éléments ont été dosés par les méthodes suivantes :

a) azote

L'azote existant sous forme ammoniacale est dosé directement par la méthode de KJELDAHL. L'azote total est dosé par cette même méthode après hydrolyse de deux heures dans HCl 0,5 N bouillant.

b) mercure

Le mercure est dosé par gravimétrie sous forme de sulfure de mercure (II). La prise d'essai est dissoute dans de l'acide chlorhydrique 0,5 N. Le sulfure de mercure est ensuite précipité de cette solution par barbotage d'hydrogène sulfuré. Ce précipité est filtré sur verre fritté, lavé à l'eau, séché à l'étuve à 105°C puis posé. Cette méthode rarement préconisée dans les traités d'analyse est très facile et très précise.

c) soufre

Le soufre est dosé par gravimétrie sous forme de BaSO_4 . La prise d'essai est dissoute dans HCl 0,5N. A cette solution on ajoute quelques cristaux de KNO_2 et on fait bouillir. BaSO_4 est alors précipité à chaud par addition d'un excès d'une solution de BaCl_2 à 10% en poids

d) le métal

Les produits que nous avons préparés comportent uniquement des métaux alcalins ou alcalinoterreux. Ils sont dosés par gravimétrie

sous forme de leur sulfate neutre obtenu par calcination de la prise d'essai à 800°C.

B) Analyses spectrales

a) spectres de rayons X

Les diagrammes de poudre sont effectués avec un appareil C.G.R. dictyobloc à tube scellé Induxtrix AC 321 à anticathode de cuivre. L'appareil est équipé d'un monochromateur à cristal de quartz courbe permettant de séparer les radiations parasites ($K\beta$ et $K\alpha_2$) et d'obtenir un foyer très fin. On utilise la radiation $K\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$.

Cet appareil est muni d'un dispositif d'enregistrement du nombre moyen d'impulsions reçues par un compteur Geiger et Muller placé à l'arrière du faisceau diffracté. On obtient ainsi un diagramme dans lequel l'intensité relative des raies est directement mesurable.

b) spectres infra-rouge

Les spectres Infra-rouge ont été réalisés sur un appareil Leitz à double faisceau. Pour le domaine de fréquence de 700 à 5 000 cm^{-1} nous avons utilisé un prisme en chlorure de sodium : le produit à étudier est mis en suspension dans le nujol.

Pour ces fréquences nous avons préféré utiliser le nujol plutôt que le bromure de potassium. Celui-ci en effet contient toujours de l'eau dont les bandes d'absorption viennent masquer en partie certaines bandes des groupements étudiés.

Pour les fréquences comprises entre 400 et 700 cm^{-1} nous avons utilisé un filtre de bromure de potassium. Le produit à étudier est broyé avec du bromure de potassium (concentration 2%).

C) Courbes thermogravimétriques

Les courbes de décomposition thermique à l'air sont effectuées à l'aide d'une thermobalance ADAMEL type TH 59. La vitesse de montée en température est généralement de 120°/h. Les prises d'essai sont d'environ 300 mg pour les sels laissant un résidu sous forme de sulfate et de 150 mg pour les produits ne laissant aucun résidu.

Les courbes de décomposition thermique sous vide sont effectuées à l'aide d'une thermobalance Ugine Eyraud type B 60. Nous utilisons une programmation de température de 50°/h et des prises d'essai d'environ 100 mg.

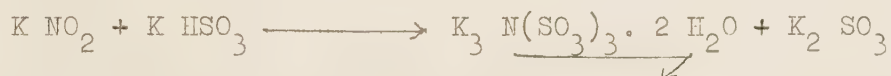
CHAPITRE I

PREPARATIONS

En règle générale les mercuriimidodisulfates sont préparés par action de l'oxyde de mercure HgO fraîchement précipité sur une solution aqueuse de l'imidodisulfate correspondant. $\text{M}_2 \text{NH}(\text{SO}_3)_2$ ou $\text{M NH}(\text{SO}_3)_2$.

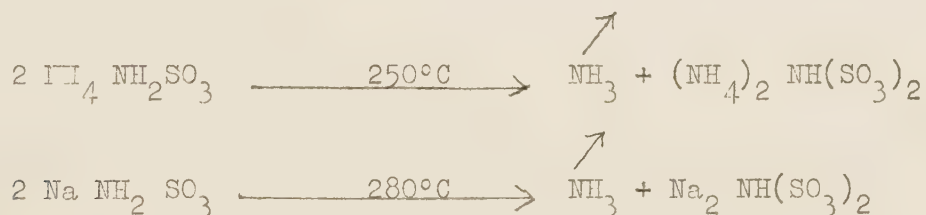
I - Préparation des imidodisulfates

- l'imidodisulfate de potassium $\text{K}_2 \text{NH}(\text{SO}_3)_2$ est préparé selon la méthode décrite par SISLER et AUDRIETH (4)



Le précipité blanc d'azotetrisulfate ainsi obtenu est hydrolysé à froid en $\text{K}_2 \text{NH}(\text{SO}_3)_2$.

- les imidodisulfates de sodium et d'ammonium sont obtenus par thermolyse sous courant d'azote sec des amidosulfates correspondants (1) :

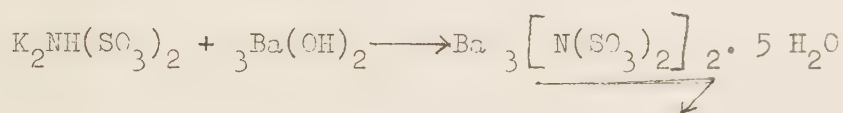


La réaction est suivie par thermogravimétrie. Nous travaillons en isotherme à la température indiquée. Les quantités de produit de départ mais en jeu ne dépassent jamais 1 à 2 g.

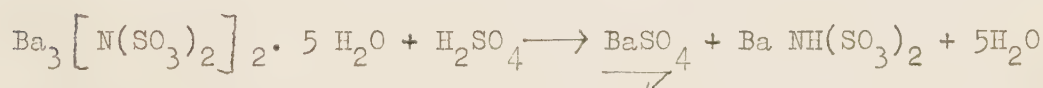
L'imidodisulfate d'ammonium ainsi préparé doit être purifié. Il contient en effet du sulfate d'ammonium. Pour ceci le produit résultant de la thermolyse de $\text{NH}_4\text{NH}_2\text{SO}_3$ est solubilisé dans une solution aqueuse d'ammoniac à 10 % en poids. Nous reprécipitons l'imidodisulfate d'ammonium par addition d'un volume double d'éthanol ; le sulfate d'ammonium reste en solution.

- l'imidodisulfate de baryum est préparé à partir de $\text{K}_2\text{NH}(\text{SO}_3)_2$.

Soit :



et



On ajoute à une solution aqueuse de $\text{K}_2\text{NH}(\text{SO}_3)_2$ de la baryte hydratée prise en quantité stoechiométrique. Il se forme immédiatement un précipité blanc de $\text{Ba}_3\left[\text{N}(\text{SO}_3)_2\right]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ce produit filtré rapidement, est traité par la quantité exacte d'acide sulfurique N nécessaire à la précipitation d'une molécule de BaSO_4 par molécule de $\text{Ba}_3\left[\text{N}(\text{SO}_3)_2\right]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Nous précipitons l'imidodisulfate de baryum de sa solution aqueuse par addition d'éthanol. Nous obtenons ainsi $\text{BaNH}(\text{SO}_3)_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$.

Les imidodisulfates de strontium et de calcium ne peuvent être obtenus ni par thermolyse de l'amidosulfate ni par passage intermédiaire à l'azotitrisulfate. La méthode la plus simple est alors de les préparer par double décomposition, à partir du sel de baryum.



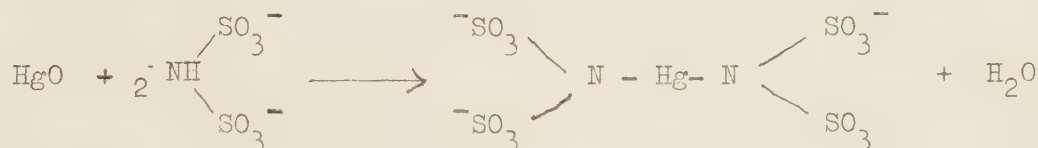
Comme précédemment les imidodisulfates sont précipités de leur solution aqueuse par addition d'éthanol.

II - Préparation des mercuriimidodisulfates

La méthode de préparation des mercuriimidodisulfates solubles dans l'eau est celle décrite par BERGLUND (3) :

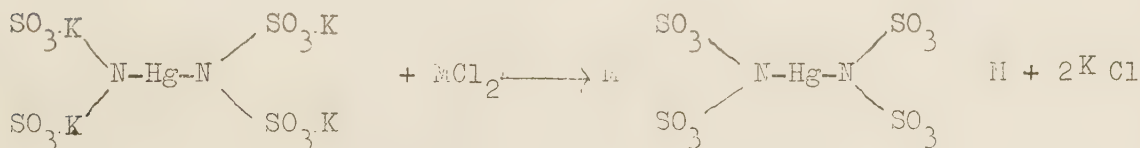
Les imidodisulfates sont mercures en solution aqueuse et à froid par l'oxyde de mercure jaune fraîchement précipité. L'addition d'HgO est maintenue jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus. L'excès d'HgO est alors filtré et le filtrat est traité par une quantité égale d'éthanol. Nous obtenons ainsi un précipité blanc correspondant au produit anhydre ou hydraté.

Nous avons :



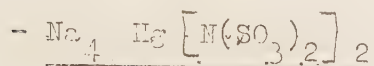
Nous préparons de cette façon les sels de sodium de potassium et de calcium.

Les mercuriimidodisulfates de baryum et strontium insolubles ou peu solubles dans l'eau sont obtenus par double décomposition à partir du sel de potassium et du chlorure correspondant :

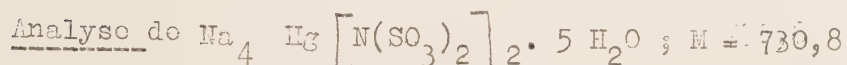


avec M = Ba ou Sr.

Pour chaque mercuriimidodisulfate préparé nous indiquons les résultats des analyses chimiques et le spectre de rayons X.

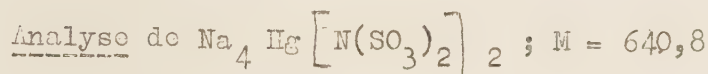


Ce produit cristallise avec 5 molécules d'eau



	Na %	N %	S %	Hg %
expérimental :	12,6	3,84	17,55	27,5
théorique :	12,7	3,89	17,7	27,3

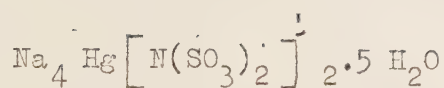
Il perd son eau de cristallisation des 95°C pour donner le sel anhydre



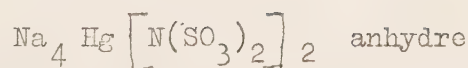
	Na %	S %	N %	Hg %
expérimental :	14,5	20,2	4,33	31,1
théorique :	14,38	20	4,38	31,4

Spectres de rayons X

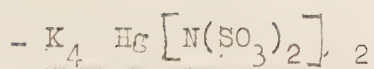
do



	d	I/I ₀
4,75	9,3027	100
6,6	6,7016	6
7,35	6,0212	4
8,9	4,9785	10
9,6	4,6187	60
12,6	3,5309	9
13,25	3,3858	10
14,2	3,1400	75
14,45	3,0869	35
15	2,9760	10
16,55	2,7040	7
17	2,6345	15
17,4	2,5758	10
17,9	2,5060	6
18,75	2,3963	7
19,2	2,3422	40
20,15	2,2359	8
21,6	2,0924	16
23,75	1,9125	10
24,8	1,8363	4
25,9	1,7634	4
28,9	1,5938	4
29,5	1,5642	10



	d	I/I ₀
5,2	8,4986	100
6,1	7,2485	60
6,6	6,7016	70
10,35	4,2874	40
11,75	3,7825	40
12,55	3,5448	30
14,75	3,0254	65
15,2	2,9377	100
16,3	2,7444	45
16,8	2,6649	65
18	2,4926	45
19,2	2,3422	30
21,3	2,1204	30
22	2,0562	80



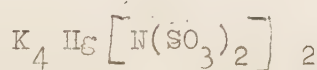
Le sel de potassium est obtenu anhydre

analyse de $K_4 Hg [N(SO_3)_2]_2$; $M = 705,2$

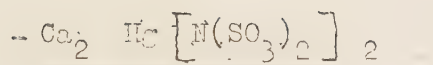
	K %	S %	N %	Hg %
expérimental :	22,1	18,15	3,97	28,5
théorique :	22,5	18,27	4	28,4

Spectre de rayons X

de



	d	I/I ₀
5,1	8,6682	30
6,1	7,2485	40
6,55	6,7529	35
8,6	5,1510	40
9,5	4,6669	95
9,9	4,4800	35
10,2	4,3497	40
11,6	3,8306	20
12,1	3,6745	100
12,6	3,5309	55
13,25	3,3858	25
14	3,1839	85
14,2	3,1400	50
14,55	3,0661	80
15,6	2,8642	50
16,35	2,7363	50
16,7	2,6804	50
17,55	2,5545	70
18,35	2,4467	30
18,75	2,3963	25
19,35	2,3247	45
20,1	2,2412	15
20,4	2,2097	50
21,25	2,1252	20
22,1	2,0473	20
22,5	2,0128	50
23,1	1,9632	30
24,75	1,8398	25
25,85	1,7666	25
26,6	1,7202	30
29,4	1,5690	20



Le sel de calcium précipité avec 4 molécules d'eau

analyse de $\text{Ca}_2 \text{ Hg} [\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$; $M = 700,96$

	Ca %	S %	N %	Hg %
expérimental	11,55	18,05	3,96	28,3
théorique	11,42	18,25	4	28,6

Ce produit perd son eau de cristallisation à 85°C sous vide dynamique. Il n'est pas possible de le déshydrater à l'air car il se décompose dès 100°C.

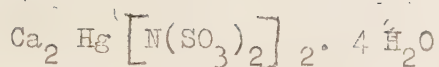
Analyse de $\text{Ca}_2 \text{ Hg} [\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$ $M = 628,96$

	Ca %	S %	N %	Hg %
expérimental	12,8	20,5	4,5	31,8
théorique	12,7	20,38	4,45	32

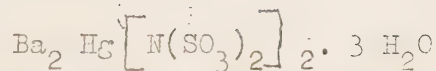
Nous avons toujours obtenu le mercuriimidodisulfate de calcium anhydre sous forme d'un produit très mal cristallisé dont il est impossible de déchiffrer le cliché de rayons X.

Spectres de rayons X

do

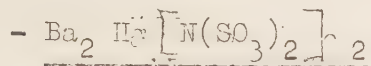


	d	I/I ₀
4,75	9,3027	100
6,7	6,6021	90
8,85	5,0666	65
9,6	4,6187	60
10,8	4,1106	50
11,7	3,7983	30
12,7	3,5036	30
13,6	3,2757	60
14,4	3,0973	80
15,1	2,9567	85
16,1	2,7776	80
17,2	2,6048	60
18,1	2,4793	35
19,6	2,2962	30
21,7	2,0832	65

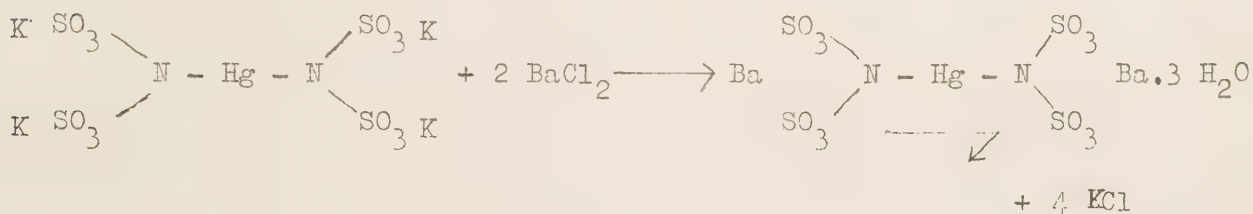


	d	I/I ₀
5,20	8,4986	50
6,9	6,4113	30
10,05	4,4140	55
10,4	4,2669	80
10,75	4,1296	30
11,1	4,0008	20
11,45	3,8803	40
12,75	3,4902	30
14	3,1839	25
14,55	3,0668	100
15,05	2,9664	20
16,5	2,7120	85
17,3	2,5902	12
18	2,4926	50
18,4	2,4402	18
18,6	2,4148	28
19	2,3659	10
19,5	2,3075	20
19,9	2,2629	17
20,5	2,1994	25
20,9	2,1591	16
21,15	2,1348	16
21,7	2,0832	42
23,45	1,9355	45
24,15	1,8827	8
24,8	1,8363	16
25,7	1,7761	18
26,15	1,7477	9
26,75	1,7114	20
27,3	1,6794	7
28	1,6407	10
28,3	1,6247	10
28,75	1,6015	15
30,05	1,5382	10
30,5	1,5176	22

Tous les mercuriimidodisulfates dont nous allons indiquer maintenant la préparation sont insolubles ou très peu solubles dans l'eau.



Nous utilisons la réaction de double décomposition entre le sel de potassium et le chlorure de baryum :



Nous obtenons ainsi le sel hydraté à 3 H₂O

Analyse de Ba₂ Hg [N(SO₃)₂]₂ · 3 H₂O ; M = 877,5

	Ba %	S %	N %	Hg %
expérimental	31,7	14,75	3,15	22,9
théorique	31,4	14,65	3,2	23

L'hydrate cristallisé à 3 H₂O perd son eau à 140°C à l'air et à 125°C sous vide.

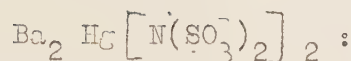
Analyse de Ba₂ Hg [N(SO₃)₂]₂ ; M = 823,5

	Ba %	S %	N %	Hg %
expérimental	33,7	15,7	3,35	24,1
théorique	33,4	15,55	3,4	24,4

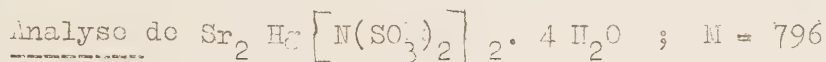
Le mercuriimidodisulfate de baryum anhydre est très mal cristallisé.



Sa préparation est identique à celle de



L'hydrate à 4 H₂O est très légèrement soluble dans l'eau, une petite partie reste en solution



	Sr %	S %	N %	Hg %
expérimental	22,15	16,3	3,54	25
théorique	22	16,1	3,51	25,1

Le mercuriimidodisulfaté de strontium hydraté à 4 H₂O ne peut être déshydraté à l'air. En effet chauffé jusqu'à 150°C le produit hydraté garde son eau et dès 160°C il commence à se décomposer. Sous vide dynamique il se déshydrate à 140°C.

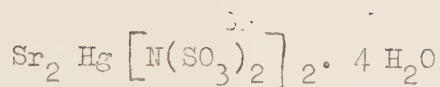


	Sr %	S %	N %	Hg %
expérimental	24,2	17,9	3,8	27,5
théorique	24,25	17,7	3,87	27,7

A l'inverse des autres sels anhydres de métaux alcalino-terreux, le mercuriimidodisulfate de strontium anhydre est bien cristallisé.

Spectres de Rayons X

de



	d	I/I ₀
6,9	2,4113	100
8,75	5,0635	18
10,3	4,3079	70
10,75	4,1296	45
11,3	3,9310	40
12,9	3,4502	45
14,3	3,1185	58
15	2,976	85
16,9	2,6496	85
17,8	2,5196	28
18,6	2,4148	23
18,9	2,3779	15
19,7	2,2850	28
20,2	2,2306	20
20,9	2,1591	38
21,75	2,0787	50
24,05	1,8901	20
26,4	1,7323	23
27,05	1,6938	15
27,8	1,6515	10
28,3	1,6247	12



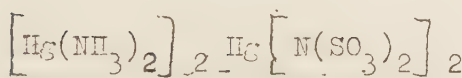
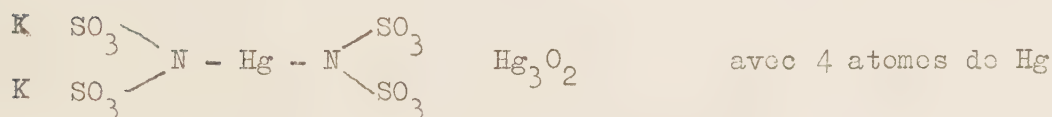
	d	I/I ₀
6,3	7,0192	55
6,85	6,4585	25
9,45	4,6915	70
10,2	4,3497	10
10,95	4,0550	10
11,7	3,7983	8
12,9	3,4502	20
14	3,1839	100
14,8	3,0153	85
15,4	2,9005	40
16,75	2,6727	45
16,95	2,6420	30
17,6	2,5474	18
19,5	2,3075	27
21	2,1493	15
22,6	2,0044	30
23,9	1,9012	10
28	1,6407	10

Nous avons jus qu'à présent décrit la préparation de mercuri-imidodisulfates comportant un atome de mercure par molécule.

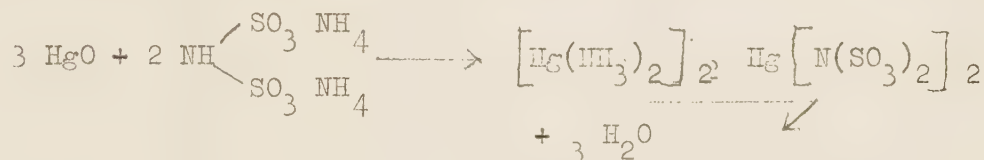
Nous avons également préparé des produits contenant des proportions beaucoup plus importantes de mercure. C'est le cas de :



et de



Ce produit insoluble dans l'eau est obtenu par addition d'oxyde de mercure à une solution aqueuse d'imidodisulfate d'ammonium



En faisant réagir l'oxyde de mercure sur l'imidodisulfate d'ammonium nous espérions préparer le mercurimidodisulfate d'ammonium. Or dès le début de l'addition d'HgO il se forme un précipité blanc dont la formule correspond au produit contenant trois atomes de mercure.

Nous verrons au paragraphe suivant que nous avons réussi à préparer le mercuriimidodisulfate d'ammonium, mais d'une manière très différente de celles présentées dans ce paragraphe.

Analyse de $\left[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2 \right]_2 \cdot \text{Hg} \left[\text{N}(\text{SO}_3)_2 \right]_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 1018,2$

	N(NH ₃) %	S %	N %	Hg %
expérimental	5,42	12,7	8,18	59,3
théorique	5,5	12,6	8,25	59,2

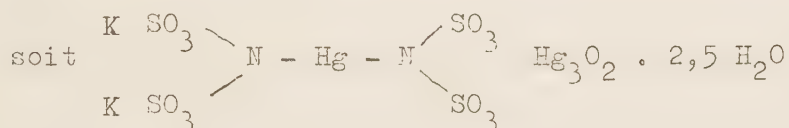
Spectre de rayons X
de



	λ	I/I ₀
5,42	8,1847	40
7,05	6,2760	40
8,05	5,5006	25
8,9	4,9785	25
9,85	4,5027	90
10,85	4,0920	45
11,7	3,7983	100
12	3,7047	55
13,25	3,3858	70
13,9	3,2063	30
14,5	3,0764	60
15	2,9760	20
15,3	2,9190	20
16,1	2,7776	45
16,8	2,6649	40
17,9	2,5060	40
18,4	2,4402	12
19,65	2,2906	20
20,1	2,2412	10
20,45	2,2046	10
21,2	2,1299	20
22,7	1,996	15
22,9	1,9795	20
23,9	1,9012	20
24,6	1,8503	20
25,1	1,8158	20



Ce produit peut être obtenu soit par mercuration de l'imidodisulfate de potassium soit par mercuration du mercuriimidodisulfate de potassium. Mais dans les deux cas nous devons travailler en milieu acide, par exemple : 5 cm³ de CH₃COOH pur dans 200 cm³ d'une solution aqueuse de 5 g de K₂NH(SO₃)₂



Les résultats des analyses chimiques et le spectre de rayons X du précipité ainsi formé permettent d'affirmer qu'il ne s'agit pas d'un mélange du mercuriimidodisulfate de potassium et de mercuriimidodisulfate de mercure basique.

Analyse de $\text{Hg}_3\text{O}_2 \cdot \text{K}_2 \text{Hg} \left[\text{N}(\text{SO}_3)_2 \right]_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$; M = 1305,8

	K %	S %	N %	Hg %
expérimental	6	10	2,17	61,4
théorique	5,98	9,8	2,14	61,5

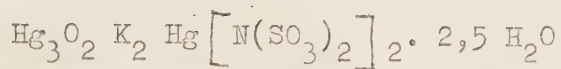
Le sel hydraté à 2,5 H₂O perd son eau à 100°C

Analyse de $\text{Hg}_3\text{O}_2 \cdot \text{K}_2 \text{Hg} \left[\text{N}(\text{SO}_3)_2 \right]_2$; M = 1 260,8

	K %	S %	N %	Hg %
expérimental	6,2	10,3	2,24	63,4
théorique	6,17	10,16	2,22	63,7

Spectres de Rayons X

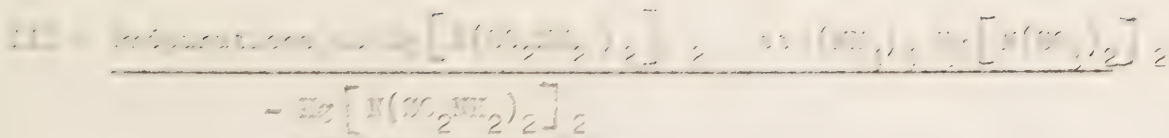
do



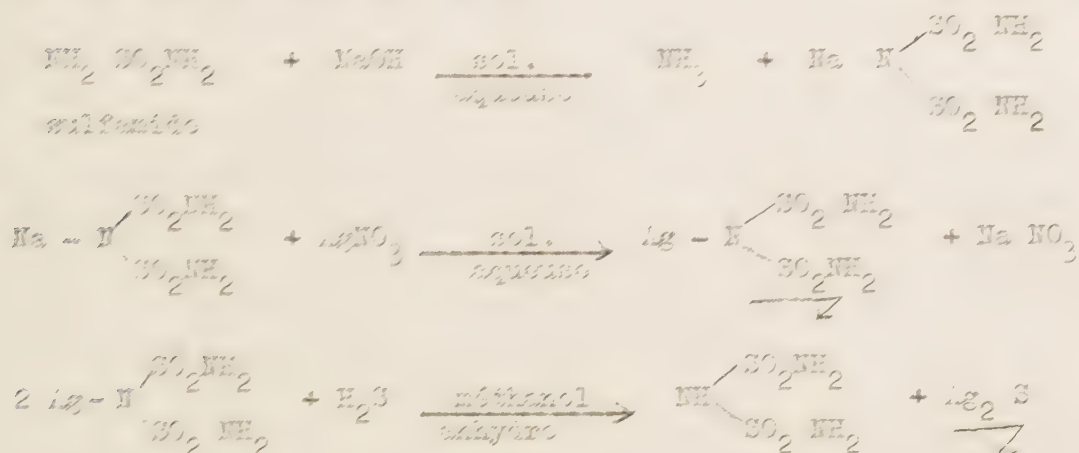
	d	I/I ₀
6,25	7,0756	60
10,65	4,1680	10
11,9	3,7354	10
12,65	3,5173	20
13,7	3,2522	25
15,1	2,9567	30
15,5	2,8822	100
16,3	2,7444	18
16,65	2,6883	20
17,95	2,4993	40
18,95	2,3719	20
21,75	2,0787	10
22,2	2,0385	10



	d	I/I ₀
7	6,3203	45
8,15	5,4335	10
9	4,9236	10
10,8	4,1106	10
11,7	3,7983	10
13	3,4241	12
13,6	3,2757	100
15,3	2,9190	25
16,45	2,7200	100
18,45	2,5687	7
19,9	2,2629	20
21,8	2,0741	10
22,8	1,9877	7
24,7	1,8645	20
25,55	1,7859	35



L'imidodisulfamide $\text{NH}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2$ est obtenu selon la méthode décrite par BINGHAM (6). On a :



L'imidodisulfamide en solution dans un mélange eau-méthanol (1/1), est mercurisée par addition d'oxyde de mercure. On obtient ainsi le mercurimidodisulfamide de formule $\text{Hg} \left[\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2 \right]_2$. Ce produit est insoluble dans le milieu réactionnel.

Analyse de $\text{Hg} \left[\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2 \right]_2$ $M = 548,8$

	N %	S %	Hg %
expérimental	15,1	-	36,7
théorique	15,3	23,3	36,6

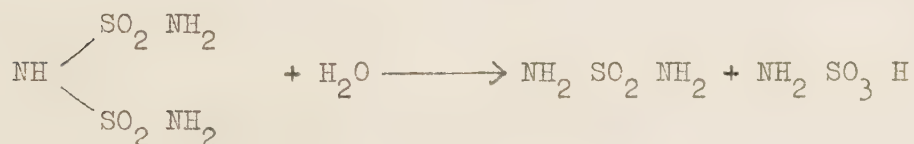
Nous avons rencontré quelques difficultés pour doser ce produit. En effet une simple hydrolyse de plusieurs heures avec HCl 0,5 N ne permet pas de doser tout l'azote présent dans la molécule mais seulement 4 des 6 atomes d'azotes qu'elle contient. Il nous a fallu alors "minéraliser" le produit comme pour un dosage d'azote organique.

Nous avons de cette façon pu mettre en évidence la présence de six atomes d'azote.

Par contre en ce qui concerne le dosage du soufre nous n'avons pas pu obtenir de résultats corrects ni même reproductibles, la transformation des groupements SO_2 en groupement SO_4 étant toujours partielle.

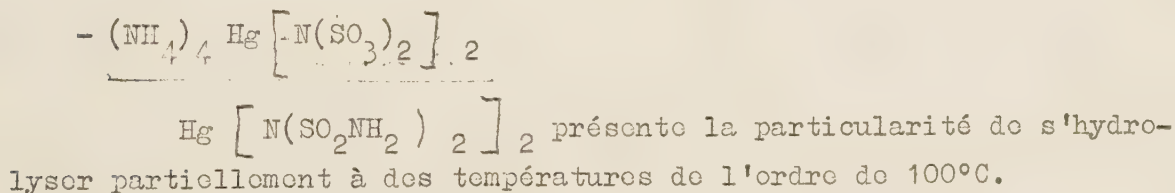
Nous avons rencontré les mêmes phénomènes lors de l'hydrolyse de l'imidodisulfamide non substitué. Une hydrolyse avec HCl 0,5 N bouillant ne permet de doser que deux des trois atomes d'azote présents.

KIRSANOV et ZOLOTOV (7) qui ont étudié l'hydrolyse de l'imidodisulfamide indiquent qu'elle procède selon :



Le sulfamide et l'acide sulfamique sont hydrolysés ensuite en sulfate neutre et acide d'ammonium. Nous devrions si ce schéma est exact pouvoir doser tout l'azote contenu dans l'imidodisulfamide par simple traitement à HCl (0,5 N) bouillant.

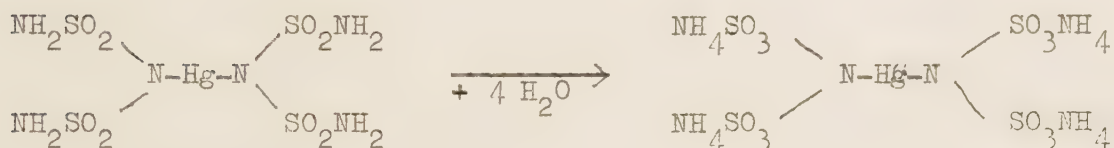
Les difficultés rencontrées lors de nos dosages semblent contredire ces résultats.



En effet lorsqu'un échantillon de mercuriimidodisulfamide est chauffé à l'air, sa masse augmente à partir de 100°C jusqu'à atteindre un maximum correspondant à une prise de poids de 72 g/mole (soit 4 molécules d'eau par molécule de $\text{Hg} \left[\text{N}(\text{SO}_2\text{NH}_2)_2 \right]_2$).

Les résultats des analyses chimiques du produit ainsi obtenu correspondant au mercuriimidodisulfate d'ammonium. De plus il présente un comportement thermique analogue à celui des mercuriimido-disulfates de sodium et de potassium.

Nous avons donc :



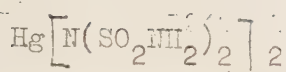
Pour obtenir $(\text{NH}_4)_4 \text{Hg} \left[\text{N}(\text{SO}_3)_2 \right]_2$ pur il faut réaliser cette hydrolyse à 95-97°.

Le sel d'ammonium est très légèrement soluble dans l'eau

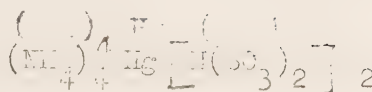
<u>Analyse</u>	$(\text{NH}_4)_4 \text{Hg} \left[\text{N}(\text{SO}_3)_2 \right]_2$; M = 620,8			
	N(NH_4^+) %	N %	S %	Hg %
expérimental	8,93	13,3	20,7	32
théorique	9,03	13,52	20,6	32,2

Spectres de rayons X

de



	d	I/I ₀
5,7	7,7553	95
6,5	6,8042	100
8,15	5,4335	4
10,75	4,1296	5
11,15	3,9832	6
11,45	3,8803	16
11,65	3,8145	14
12,9	3,4502	25
13,9	3,2063	15
15,55	2,8732	35
17,35	2,5830	15
17,9	2,5060	20
18,3	2,4531	6
19,55	2,3019	15
19,75	2,2795	12
21,25	2,1252	22
21,9	2,0651	7
22,8	1,9877	9
23,1	1,9632	9
23,9	1,9012	2
24,5	1,8574	4
25,1	1,8158	5
27,55	1,6653	4
28,6	1,6091	7



	d	I/I ₀
10,55	4,2070	25
11,1	4,0008	20
11,4	3,8970	15
12,1	3,6745	5
12,5	3,5587	100
12,85	3,4635	40
13,35	3,3360	15
15,75	2,8377	4
16,85	2,6573	20
17,8	2,5196	40
18,3	2,4531	25
18,6	2,4148	15
20,5	2,1994	12
21,35	2,1157	40
21,7	2,0832	20
22,5	2,0128	7
23,25	1,9513	9
25,5	1,7892	6
26,25	1,7415	4
27,65	1,6598	7
28,25	1,6274	9
29,25	1,5764	14
29,85	1,5476	8
33,55	1,3937	8
34,9	1,3463	10

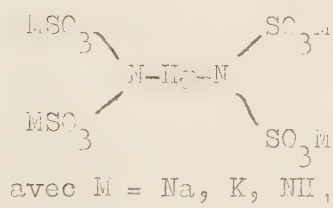
DECOMPOSITION THERMIQUE DES MERCURIIMIDODISULFATES

=====

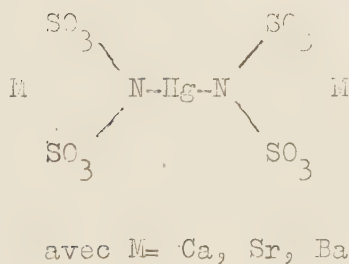
Toutes ces décompositions thermiques sont effectuées à l'air et non sous vide ou atmosphère inerte.

Pour cette étude , nous pouvons classer les mercuriimidodisulfates en trois catégories :

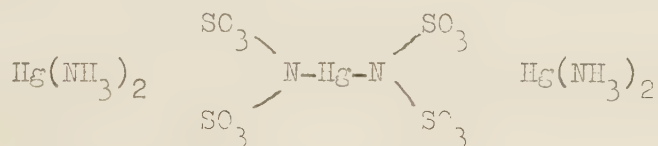
- Mercuriimidodisulfates de métaux alcalins (*)



-Mercuriimidodisulfates de métaux alcalino-terreux

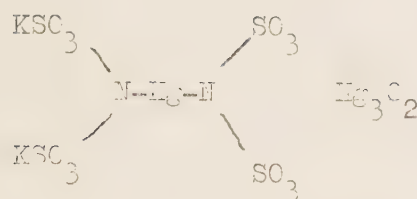


-Mercuriimidodisulfates comportant plusieurs atomes de mercure par molécule



(*) L'étude de la décomposition thermique à l'air des mercuriimidodisulfates a fait l'objet d'une publication (BOLTE - CAPESTAN, Bull. Soc. Chim. 12 3181 -1966)

et



I ETUDE GENERALE

Les thermogrammes de chacun de ces composés font apparaître plusieurs paliers nets et reproductibles. De plus ces différentes courbes présentent à une exception près, après perte de l'eau de cristallisation, le même phénomène (fig 2. 3. 4. ...):

Lorsqu'un échantillon de mercuriimidodisulfate anhydre est chauffé à l'air, sa masse augmente à partir de 160° C jusqu'à atteindre un maximum vers 250° C.

Pour étudier cette première étape de la thermolyse, sans être gênés par l'étape suivante au cours de laquelle se produit une diminution de masse, nous travaillons par chauffage isotherme à la température de début de réaction : 160° C. Dans ces conditions la courbe thermogravimétrique montre un palier horizontal quand l'augmentation maximale de poids est atteinte, ce qui indique la fin du phénomène (fig 1, courbe 2)

Ce gain de masse peut résulter :

- soit d'une oxydation par l'oxygène de l'air
- soit d'une hydrolyse par la vapeur d'eau atmosphérique
- soit de ces deux réactions simultanées.

Le thermogramme effectué à la même température mais sous courant d'oxygène deshydraté, n'indique aucune augmentation de masse, (fig 1, courbe 1). Au contraire, en travaillant sous courant d'azote saturé de vapeur d'eau, nous obtenons la même augmentation de masse qu'en travaillant à l'air ambiant (fig 1, courbe 3)

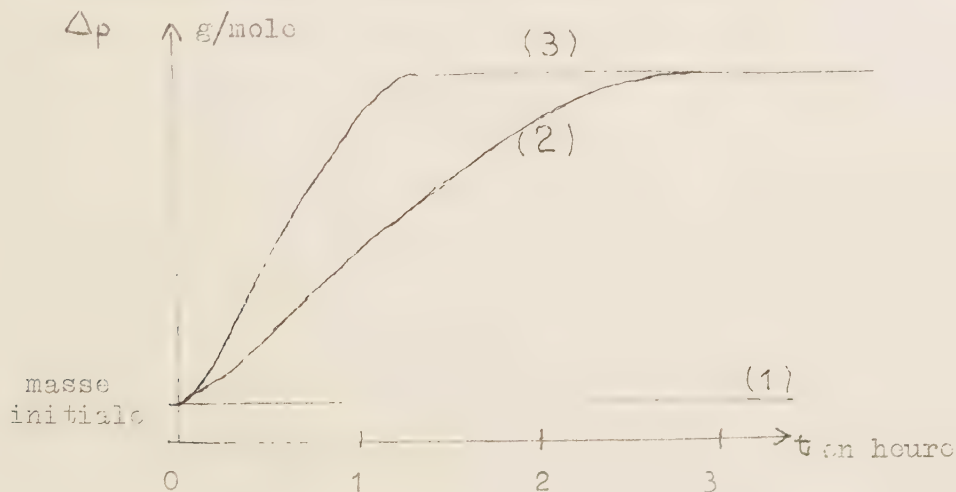


fig 1 : Augmentation de masse d'un mercuriimidodisulfate

(1) sous balayage d'oxygène desséché

(2) par chauffage à l'air

(3) sous balayage d'azote saturé de vapeur d'eau

Cette augmentation est donc due à la fixation de vapeur d'eau atmosphérique.

Dans toutes les expériences effectuées à l'air, la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère s'est révélée suffisante pour obtenir une hydrolyse quantitative ; des essais réalisés en atmosphère saturée en vapeur d'eau conduisent toujours à des résultats identiques.

Cette étude thermogravimétrique nous fournit une première donnée : la quantité d'eau fixée par l'échantillon.

L'identification des produits obtenus après hydrolyse est alors conduite de la manière suivante :

Dans un premier temps, nous effectuons sur ce produit une analyse radiocristallographique.

Les spectres de rayons X révèlent dans presque tous les cas, la présence du mercuriamidosulfate de mercure $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$ en phase forte ; d'autres composants apparaissent mais l'intensité très faible de leurs raies de diffraction ne permet pas de les identifier.

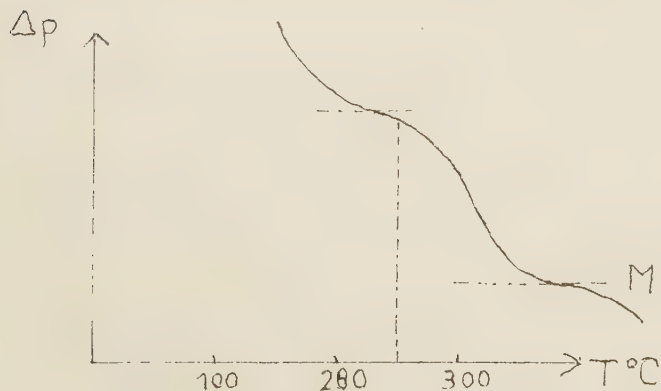
Le mercuriamidosulfate de mercure est insoluble dans l'eau mais se dissout très légèrement en milieu acide. Aussi traitons-nous le mélange par la quantité de solution alcaline (NaOH ou KOH $\frac{\text{N}}{10}$) nécessaire à la neutralisation des acidités mises en évidence lors des analyses chimiques. Dans ces conditions, nous pouvons déterminer avec précision la masse de produit insoluble dans l'eau.

Sur la fraction insoluble dans l'eau nous procédons à une analyse chimique et radiocristallographique. Le filtrat est dilué à un volume connu et des prises d'essais sont prélevées pour analyse.

Pour les paliers suivants des thermogrammes, nous ne pouvons pas énoncer de méthode générale de travail. Cependant la remarque concernant l'obtention du mélange correspondant au premier palier est valable pour tous les autres paliers. Nous travaillons toujours en chauffage isotherme à la température de début de réaction : par

exemple pour avoir le palier M, nous travaillons à 250 ° C.

Les produits obtenus sont soumis à l'analyse chimique et radiocristallographique et si nécessaire, ils sont séparés en fractions soluble et insoluble dans l'eau.



II - DECOMPOSITION THERMIQUE DE $K_4Hg[N(SO_3)_2]_2$

Le thermogramme de ce produit (fig 2) fait apparaitre plusieurs paliers très nets :

- à 250° C nous notons un palier A correspondant à une augmentation de masse de 60g par mole de produit de départ soit $\frac{10}{3}$ moles d'eau par mole.

- à 350° C se trouve un second palier B correspondant à une diminution de masse par rapport au palier A de 47g par mole.

Nous constatons ensuite une perte de masse très rapide conduisant à la cassure C de la courbe ($T = 457^\circ C$; $\Delta p \approx 180g$ par mole)

A 600° C se trouve un point d'inflexion D dont la position varie très légèrement d'une expérience à l'autre. A 700° C commence le palier correspondant à la fin de la décomposition.

A ce moment il ne reste que du sulfate neutre de potassium mis en évidence par analyse radiocristallographique. La perte de masse par rapport à la masse de produit de départ correspond à la formation de deux molécules de sulfate de potassium par molécule de mercuriimidodifulfate de potassium.

a) Etude du mélange au palier A

Ce mélange traité par l'eau nous fournit une partie insoluble qui contient uniquement le mercuriamidosulfate de mercure et un filtrat contenant des ions H^+ , K^+ , NH_4^+ et $SO_4^{=}$

Une série de dosages effectués sur le mélange total et sur ces deux fractions (tableau I) conduit au schéma de décomposition suivant :



L'analyse radiocristallographique ne permet pas de préciser les quantités relatives de sulfates et hydrogénosulfates de potassium et d'ammonium.

b) Etude du mélange au palier B

Si le mélange A précédemment décrit est chauffé au delà de 250° C, il se décompose. Nous observons ensuite un palier B à 350° C.

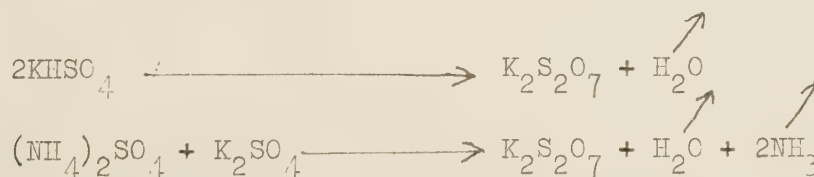
Le mercuriamidosulfate de mercure apparaît toujours en phase forte dans le spectre de rayons X du mélange B. Il n'y a que lui dans la fraction insoluble dans l'eau. Le filtrat contient des ions K^+ , H^+ et $\text{SO}_4^{=}$ mais les ions NH_4^+ ont disparu.

Les résultats des dosages indiqués sur le tableau 2 conduisent au schéma suivant :

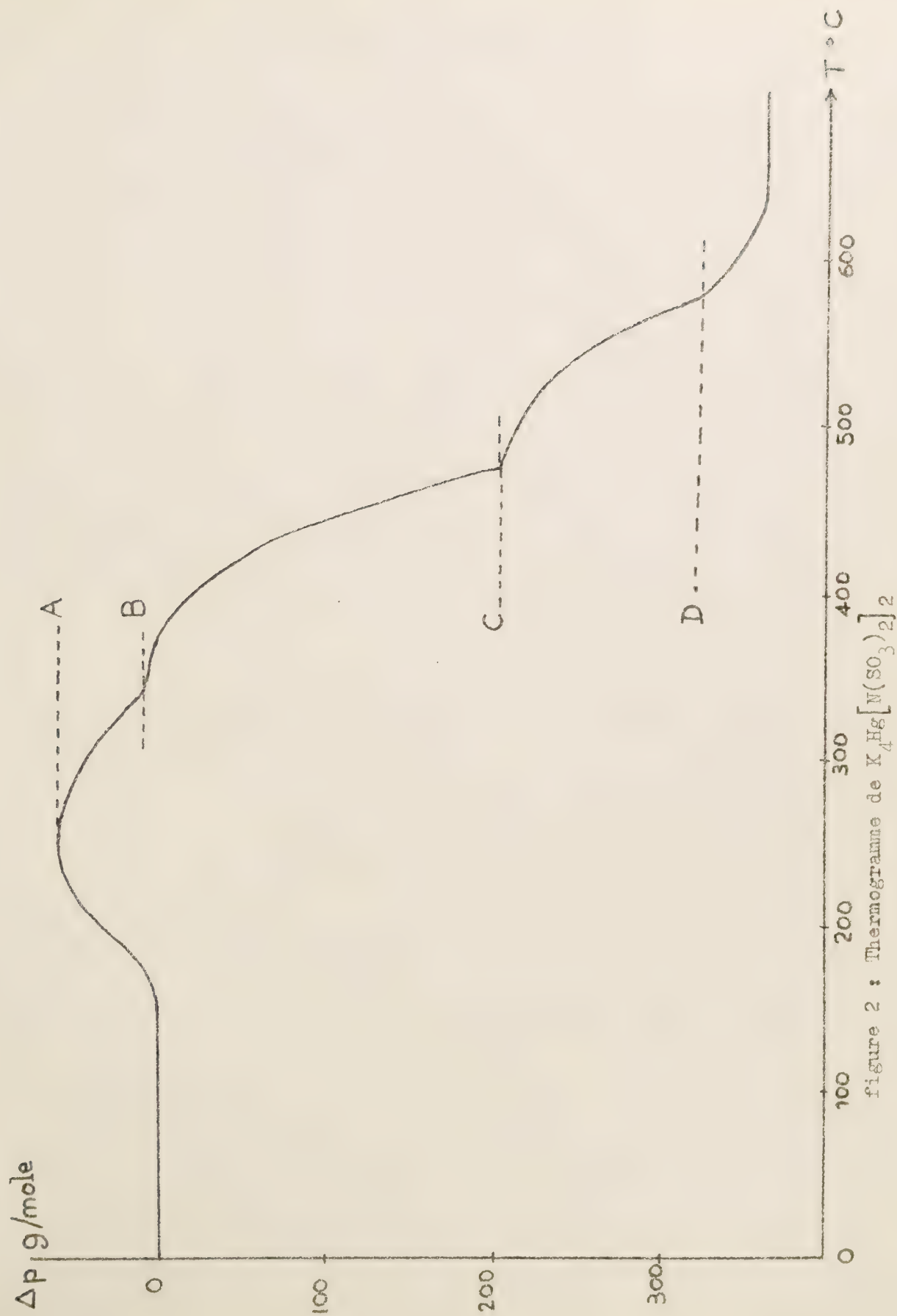


Cette étape correspond donc à la disparition des sels d'ammonium et à la formation du disulfate de potassium.

Nous avons vérifié que les réactions



se font bien dans ce domaine de température (figure 3).

figure 2 : Thermogramme de $K_4Hg[N(SO_3)_2]_2$

TABEAU I : ETUDE DU MELANGE A

Sur	Détermination du % de	% théorique	% expérimental
total A	↗ de masse	60g	60g
	K	8,52	8,5
	Hg	20,4	20,4
	N	26,2	26,6
	N(NH ₄ ⁺)	3,68	3,64
	S	2,45	2,43
		16,75	16,85
Fraction insoluble Hg(HgNSO ₃) ₂	<u>insoluble</u> total	34,4	33,7
	K	0	0
	Hg	76,1	75,2
	N	3,54	3,49
	S	8,1	8,2
Filtrat	Hg	0	des traces
	N	}	3,68
	N(NH ₄ ⁺)		3,69
	S		21,45
	acidité en éq . par mole de pro- duit de départ	21,2	21,45
		1,35	1,33

c) Etude des mélanges en C et D

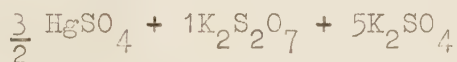
- Une analyse radiocristallographique du mélange obtenu en C ($T = 475^{\circ} \text{C}$) révèle la présence de sulfate de mercure (II), de disulfate de potassium et de sulfate neutre de potassium.

En fait, lors du passage du palier B à la cassure C il y a superposition de la décomposition de $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$ en HgSO_4 et de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ en K_2SO_4 .

Selon PICAUD et CAPESTAN (8) le mercuriamidosulfate de mercure se décompose vers 400°C avec formation de sulfate de mercure (II).

Le point C correspond donc à la fin de la décomposition du mercuriamidosulfate de mercure en sulfate de mercure (II) tandis que la décomposition du disulfate de potassium en sulfate neutre n'est pas terminée.

Une analyse quantitative nous fournit la composition du mélange C. Nous avons pour trois molécules de départ :



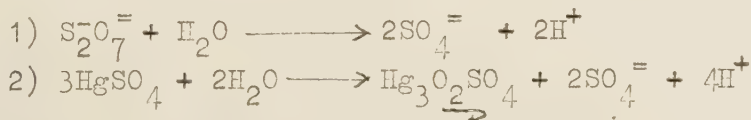
- Au point D, nous constatons la présence de HgSO_4 et K_2SO_4 . La position de D varie très légèrement d'une expérience à l'autre, mais il y a en moyenne en D :



Ce point d'inflexion marque la fin de la décomposition de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ en K_2SO_4 alors que HgSO_4 n'a pas fini de se décomposer.

Les résultats des dosages effectués sur les mélanges obtenus en C et D se trouvent dans le tableau 2. Dans les deux cas nous mesurons un nombre d'équivalent acide par mole de produit de départ.

L'acidité de ces mélanges mis dans l'eau résulte de deux réactions :



Le palier final est constitué par du sulfate neutre de potassium.

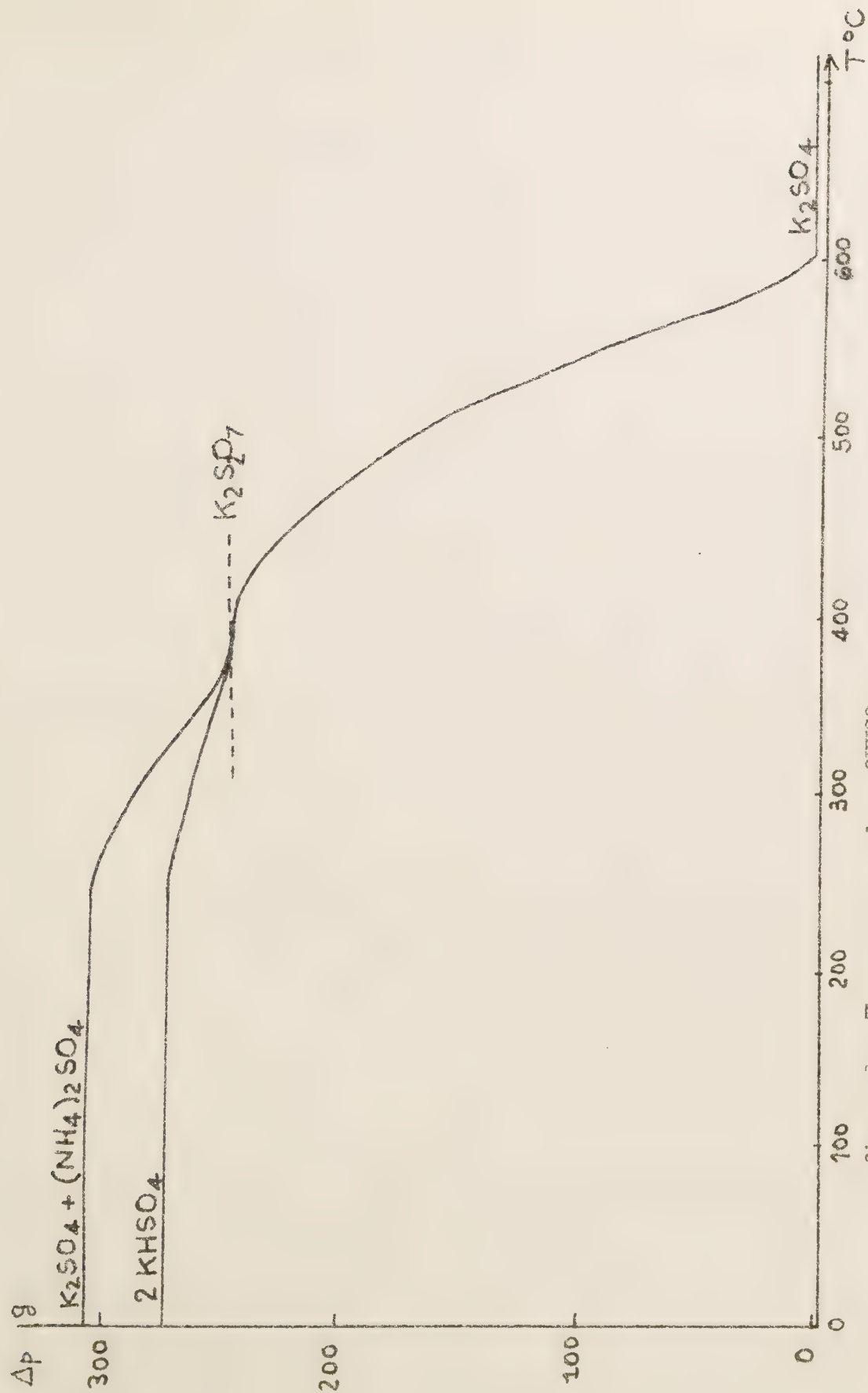


figure 3 : Thermogrammes de - $2KHSO_4$
- $K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4$

Tableau 2

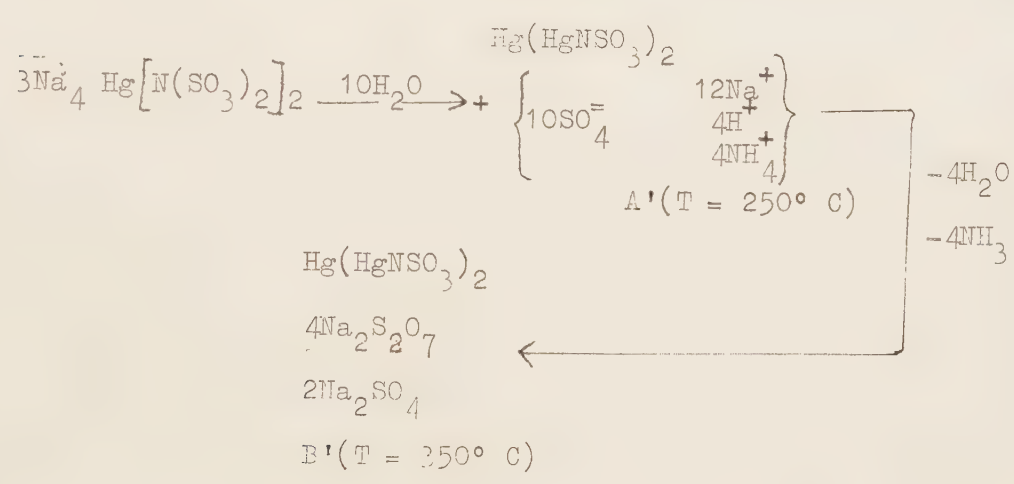
ETUDE DES MELANGES OBTENUS AUX PALIERS B, C ET D

Sur	Détermination du % de	% théorique	% expérimental
Total B	↗ de masse	13g	14g
	K	21,7	21,8
	Hg	28	27,9
	N	1,3	1,33
	N(NH ₄ ⁺)	0	0
	S	17,8	17,6
insoluble Hg(HgNSO ₃) ₂	<u>insoluble</u> total	36,7	36
	Hg	76,1	76,1
	N	3,54	3,50
	S	8,1	8,2
Filtrat	Hg	0	traces
	N	0	0
	S	23,4	23
	acidité en éq. par mole	$\frac{8}{3}$	2,56
Total C	diminution de masse	182g	180g
	K	29,8	29,6
	Hg	19,15	19,5
	N	0	0
	S	17,35	16,95
Total D	diminution de masse	(282,8)	
	Hg	11,85	11,75
	S	17,05	17,35
	K	37	37,4

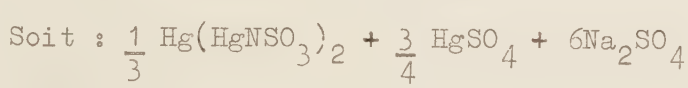
III - DECOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{Na}_4 \text{Hg} [\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Ce produit perd son eau de cristallisation dès 90° C. La courbe de thermogravimétrie du sel anhydre (fig 4) présente de nombreuses similitudes avec la courbe de thermogravimétrie de mercuriimidodisulfate de potassium.

Les paliers A' et B' correspondent à des mélanges analogues à ceux obtenus pour le sel de potassium. Le domaine de température est identique.



Il existe une différence dans la suite de la décomposition. Le disulfate de sodium thermiquement moins stable que celui de potassium, finit de se décomposer avant le mercuriamidosulfate de mercure. De ce fait, le palier C' à 450° C correspond à un mélange dans lequel il n'y a plus de disulfate de sodium,



Il n'y a plus ensuite d'autres paliers avant la fin de la décomposition.

A 650° C, il ne reste que du sulfate neutre de sodium.

Les résultats des dosages effectués lors de l'étude de la décomposition thermique à l'air du mercuriimidodisulfate de sodium sont rassemblés dans le tableau 3.

Les décompositions thermiques des sels de potassium et de sodium sont résumées dans le tableau 4.

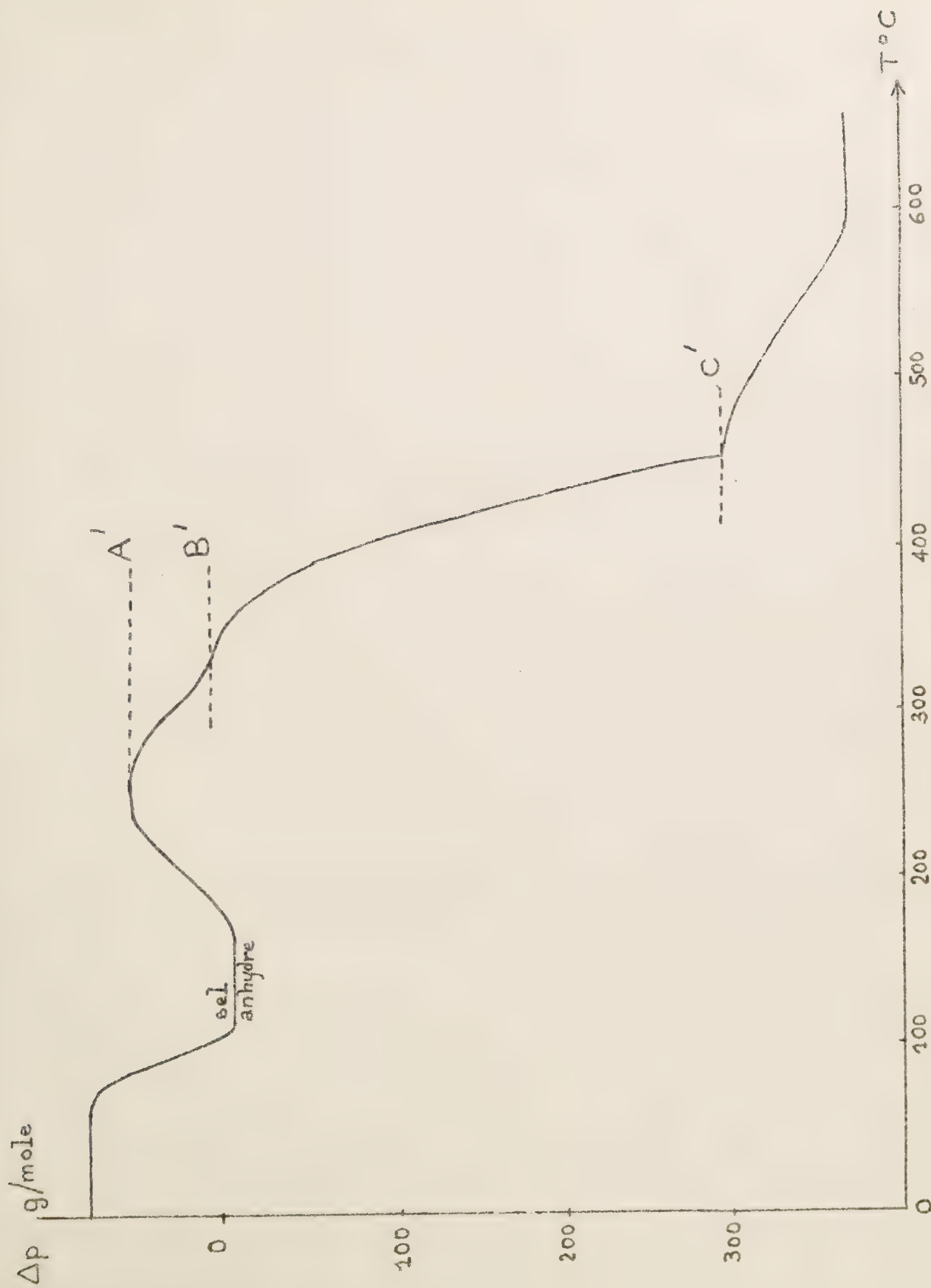


figure 4 : Thermogramme de $\text{Na}_4\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Tableau 3

RESULTATS DES DOSAGES EFFECTUES SUR LES MELANGES OBTENUS
AUX PALIERS A' B' ET C' DU THERMOGRAMME DE $\text{Na}_4\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$

Sur	Détermination de	% théorique	% expérimental
Total A'	↗ de masse	60g	60g
	Na	13,15	13,2
	Hg	28,8	28,7
	N	4	3,97
	$\text{N}(\text{NH}_4^+)$	2,67	2,63
	S	18,3	18,5
Fraction insoluble	<u>Insoluble</u> total	37,6	37,1
$\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$	Na	0	0
	Hg	76,1	76
	N	3,54	3,5
	S	8,1	8,3
Filtrat	Hg	0	traces
	N	4,27	4,2
	$\text{N}(\text{NH}_4^+)$		4,22
	S	24,4	24
	acidité eq/mole	1,33	1,35
Total B'	↗ de masse	13g	13g
	Na	14,05	14,1
	Hg	30,7	30,75
	N	1,425	1,38
	$\text{N}(\text{NH}_4^+)$	0	0
	S	19,6	19,75

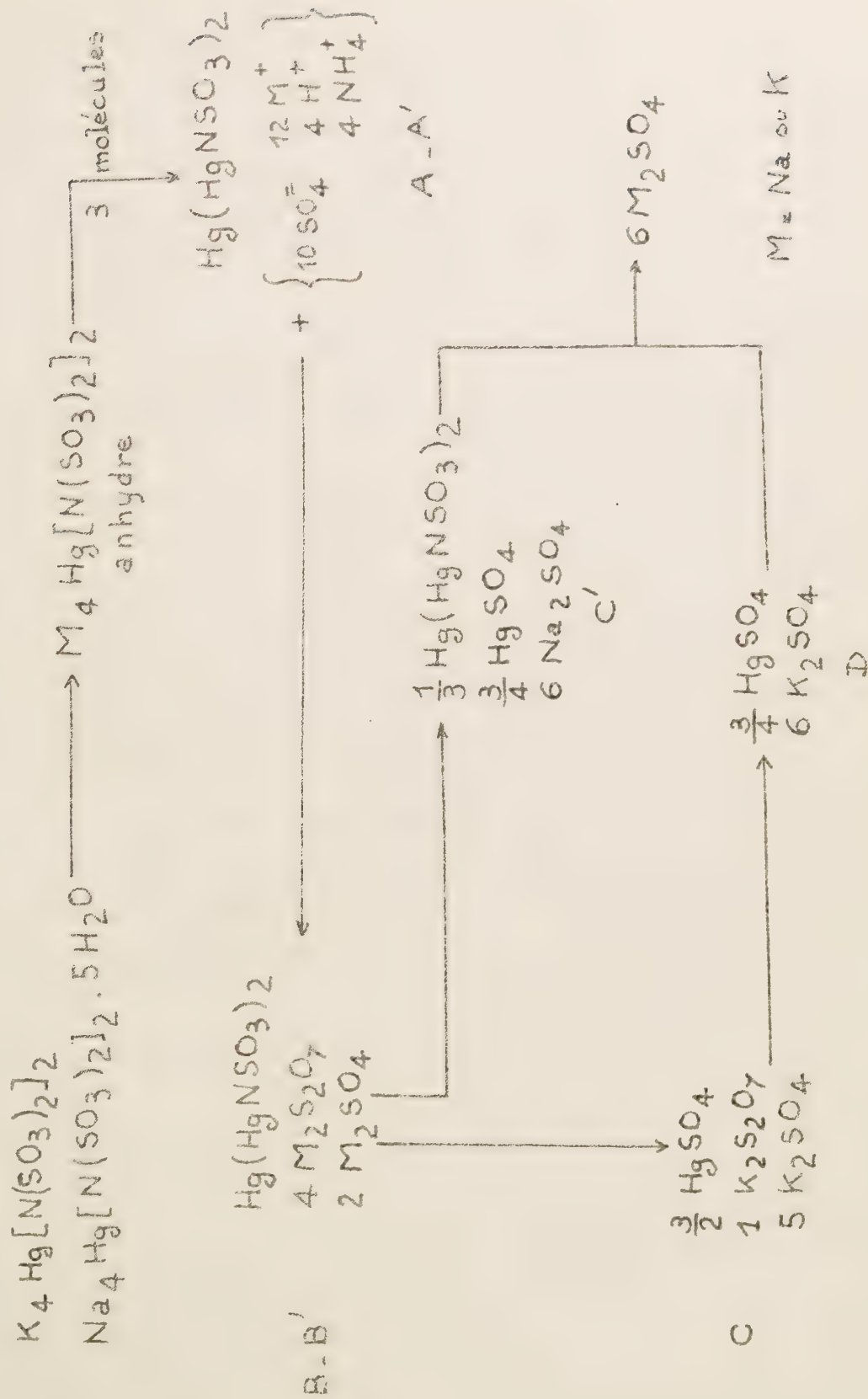
.../...

SUI TE DES DOSAGES
=====

Sur	Détermination de	% théorique	% expérimental
Fraction insoluble	<u>insoluble</u> total	41,6	41,1
Hg(HgNSO ₃) ₂	Hg	76,1	76
	N	3,54	3,5
	S	8,1	8,2
Filtrat	Hg	0	traces
	N	0	0
	S	27,15	27,35
	acidité eq/mole	2,66	2,58
Total C'	↙ de masse	196g	197g
	Na	20,6	21,1
	Hg	26,3	25,9
	N	0,695	trop faible
	S	17,8	18,2

Tableau 4 : Décompositions thermiques de $M_4 \text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$

(M = Na ou K)



IV - DECOMPOSITION THERMIQUE DE $(\text{NH}_4)_4 \text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$

Lors de la thermolyse du mercuriimidodisulfate d'ammonium, le sulfate et l'hydrogénosulfate d'ammonium résultant de l'hydrolyse du produit de départ se décomposent entièrement dès 280° C.

Aussi le thermogramme ne présente-t-il que deux accidents avant le palier final (figure 5) :

- un palier à 250° C après hydrolyse à l'air de l'échantillon.
- une cassure nette à 400° C.

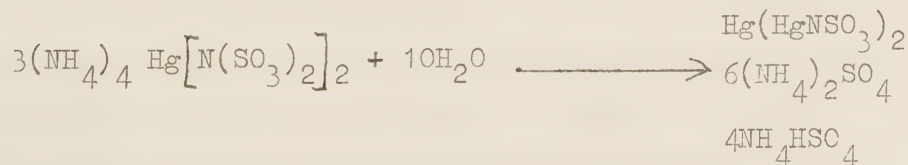
A 600° C la décomposition est totale et il n'y a pas de résidu dans la nacelle.

Le mélange obtenu au premier palier (250° C) est, en principe, analogue à celui obtenu dans les mêmes conditions pour les sels de sodium et de potassium.

Cependant la détermination de ce palier est beaucoup moins aisée que dans les cas précédents ; il est très difficile d'obtenir le mélange théorique résultant de l'hydrolyse car les sels d'ammonium commencent à se décomposer avant que l'hydrolyse ne soit terminée.

Nous obtenons en fait des mélanges dont la teneur en azote ammoniacal varie légèrement d'une expérience à l'autre et est toujours inférieure à la valeur théorique. Le rapport $\frac{\text{mercure}}{\text{soufre}}$ reste constant. Dans ces conditions l'augmentation de masse n'est plus de 60g par mole mais varie de 54 à 59g/mole.

Le schéma de décomposition est le suivant :



perte légère d' NH_3
résultant d'un début de
décomposition.

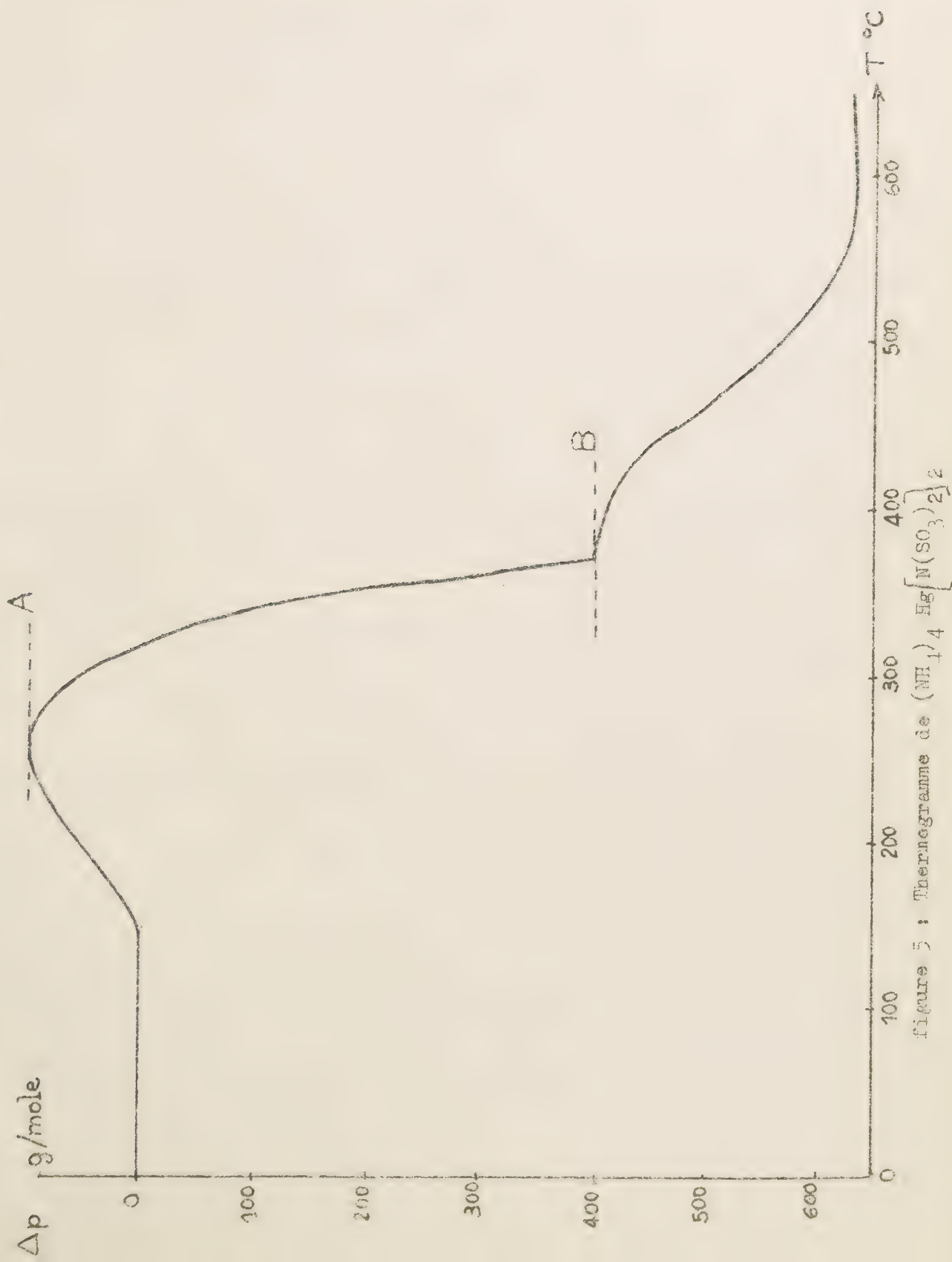


Figure 5 : Thermogramme de $(\text{NH}_4)_4 \text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$

ANALYSE DE LA MATIÈRE ORGANIQUE
DECOMPOSITION ÉLÉMENTAIRE DE $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$

Sur	détermination de	% théorique	% expérimental
Total	↗ de masse	100	94 à 96
	Hg	29,5	29,7
	N (NH_4^+)	10,95	10,7 à 11
	N	12,15	12,08 à 11,9
	O	18,25	18,57
Partie insoluble dans l'eau		$\text{Ba}(\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3)_2$	
Filtrat	N N (NH_4^+) O	} 17,3 25,1	17,33 à 16,2 25,3
Total B	↘ de masse	100,1	100
	Hg	76,1	76,1
	N	1,54	1,53
	O	2,1	2,04
	N (NH_4^+)	0	0

V - DECOMPOSITION THERMIQUE DE $\text{Ba}_2 \text{Hg} [\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$

.. = Ba, Sr, Ca

Ces trois sels cristallisent hydratés, avec trois molécules d'eau pour le sel de baryum et quatre pour les sels de strontium et de calcium.

Comme nous l'avons déjà indiqué

- $\text{Ba}_2 \text{Hg} [\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ perd son eau de cristallisation à 140°C à l'air et à 125°C sous vide dynamique.

- $\text{Sr}_2 \text{Hg} [\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ne peut être déshydraté à l'air. En effet chauffé jusqu'à 150°C , il garde son eau et dès 160°C il se décompose. Sous vide dynamique nous obtenons le produit anhydre à 140°C

- $\text{Ca}_2 \text{Hg} [\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ perd son eau de cristallisation à 85°C sous vide dynamique. A l'air, il présente la particularité de se décomposer dès 100°C .

Dans ce cas, il semble que le produit passe en solution dans son eau de cristallisation et, étant donnée la température, il est hydrolysé. Le mélange ainsi obtenu contient $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$.

En traitant ce mélange par l'eau nous obtenons une partie insoluble composée de $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$ et de CaSO_4 . Le filtrat contient de l'acide amidosulfurique et du sulfate de calcium. L'acide amidosulfurique peut être obtenu pur après précipitation du sulfate de calcium par addition de méthanol.

L'hydrolyse subie dans ce cas est :



Le sel de calcium n'est pas le seul à subir cette hydrolyse à 100°C bien qu'il présente la particularité d'être hydrolysé par les molécules d'eau qui existent dans la molécule de l'hydrate.

Nous avons fait bouillir une suspension de mercuriimidodisulfate de baryum dans l'eau (il n'est que très faiblement soluble). Après une ébullition d'une heure l'hydrolyse est effective. Nous pouvons alors séparer une fraction insoluble dans l'eau qui contient le mercuriamidosulfate de mercure et du sulfate de baryum. La solution contient uniquement de l'acide amidosulfurique, soit :



Quand au mercuriimidodisulfate de strontium, il semble qu'il soit beaucoup plus stable dans l'eau. Mis en solution aqueuse, une ébullition de deux heures ne l'attaque pas.

Les mercuriimidodisulfates de baryum, strontium et calcium anhydres présentent une décomposition thermique analogue. (fig 6)

Ces thermogrammes présentent :

- un palier A à 250° C
- une cassure B à 350° C
- le palier final à 600° C.

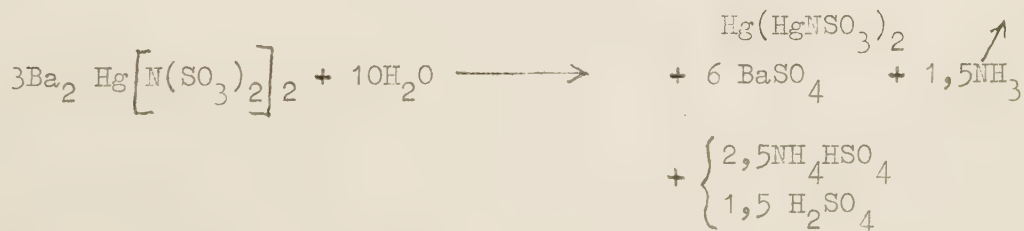
Nous allons exposer en détail la décomposition thermique du sel de baryum dont le sulfate BaSO_4 est insoluble dans l'eau.

a) Etude du mélange au palier A

Nous notons une augmentation de masse de 52 - 53g par mole de départ.

Le mélange A traité par l'eau fournit une fraction insoluble contenant $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$ et BaSO_4 . Le filtrat contient uniquement NH_4HSO_4 .

Les dosages (tableau 6) nous indiquent la décomposition suivante :



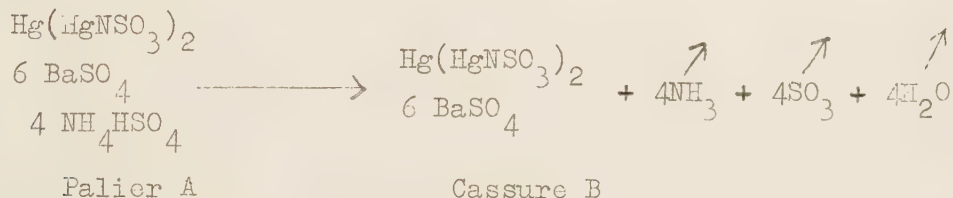
Comme nous l'avons déjà vu pour $(\text{NH}_4)_4 \text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$ l'hydrogénosulfate d'ammonium commence à se décomposer.

Au palier A, nous constatons généralement que $\frac{3}{2}$ molécules de NH_4HSO_4 se sont décomposées avec dégagement de $\frac{3}{2}$ molécules d'ammoniac, (soit $\frac{1}{2}$ molécule d'ammoniac par molécule de produit de départ). Ceci est une valeur moyenne.

b) Etude du mélange à la cassure B

Le passage du palier A à la cassure B correspond à la décomposition totale de l'hydrogénosulfate d'ammonium, le mercuriamidosulfat de mercure n'a pas commencé de se décomposer.

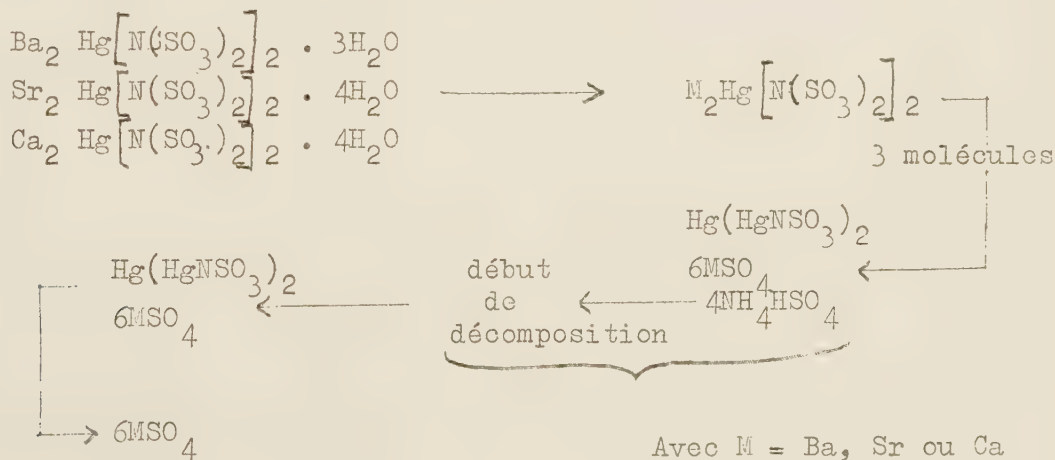
Nous avons :



Lorsque la température atteint 380 à 400° C $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$ commence à se décomposer. Sa disparition est totale à 600° C.

Le palier final est constitué de BaSO_4 .

Les décompositions thermiques à l'air des sels alcalino-terreux peuvent être résumées de la façon suivante :



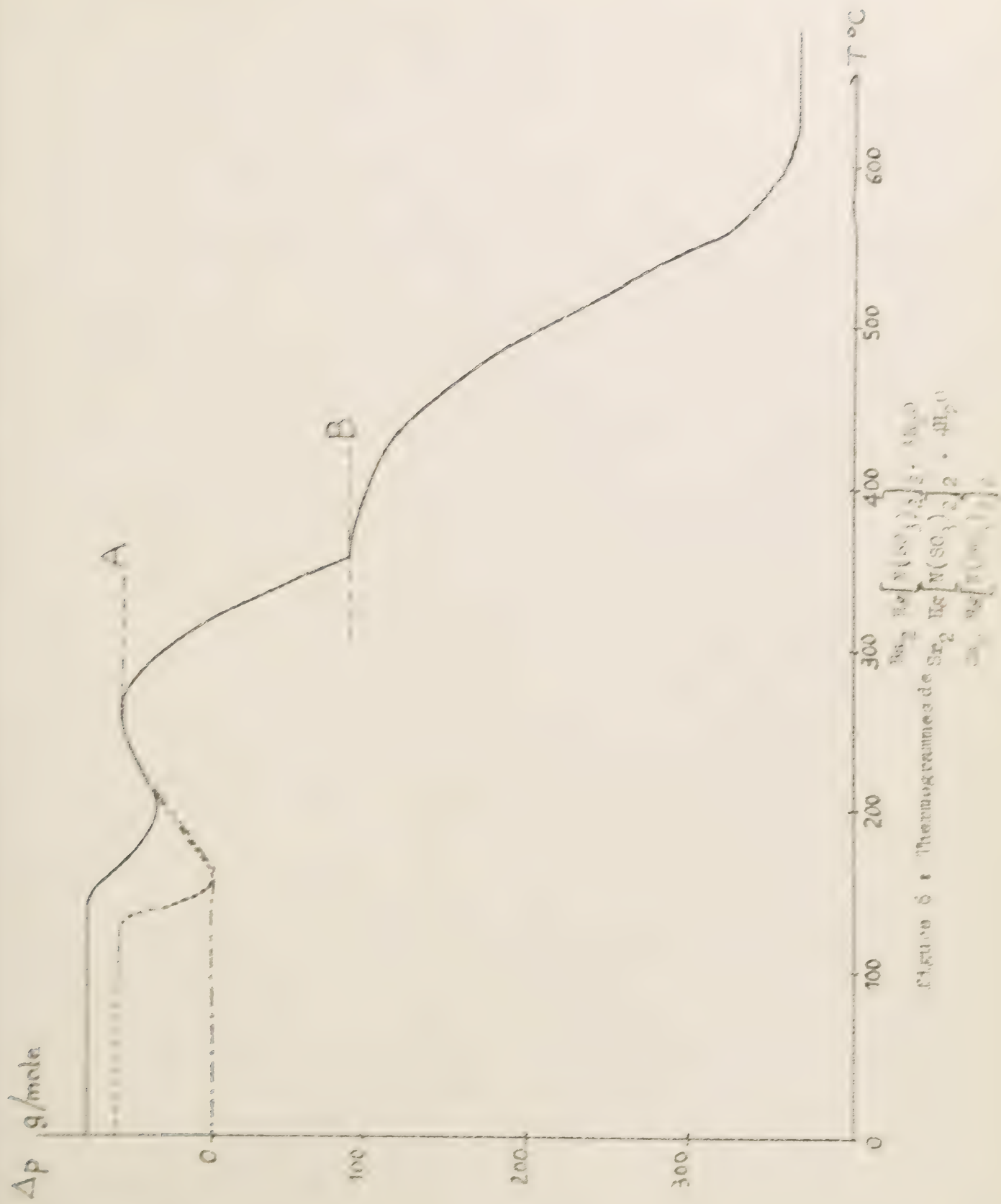


Figure 6 : Thermogramme de $\text{Sr}_2\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Tableau 6

ETUDE QUANTITATIVE DE LA THERMOLYSE

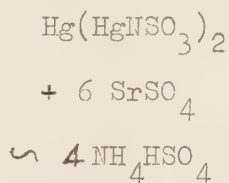
de $M_2 Hg[N(SO_3)_2]_2$; $M = Ba, Sr$ ou Ca

Sur	Détermination de	Ba	Sr	Ca
		% théo: % exp.	% théo: % exp.	% théo: % exp.
Total au palier A (250° C)	↗ de masse	60g : 52-53g	60g : 52-52g	60g : 52-53g
	M	31,1 : 31,4	22,4 : 22,7	11,6 : 11,5
	Hg	22,8 : 22,7	25,6 : 25,8	29,2 : 29,4
	N	3,17 : 3,25	3,58 : 3,5	4,06 : 4,1
	N(NH ₄ ⁺)	2,2 : 2,15	2,38 : 2,4	2,71 : 2,67
	S	14,5 : 14,6	16,35 : 16,5	18,6 : 18,8
insoluble dans l'eau	insoluble - total	82,7 : 81,5	CaSO ₄ et SrSO ₄ sont partiellement solubles dans l'eau aussi est-il difficile de faire des mesures quantitatives	
	M	31,4 : 32		
	Hg	30,3 : 30		
	N	1,05 : 1		
	N(NH ₄ ⁺)	0 : 0		
	S	9,68 : 9,5		
Filtrat	Hg	0 : traces		
	N	} 12,2 : 12		
	N(NH ₄ ⁺)			
	S	27,8 : 27,5		
Total à la cassure B (400° C)	↓ de masse	93g : 93g	93g : 93g	93g : 93g
	M	37,7 : 37,4	27,7 : 27,5	15 : 15,5
	Hg	27,5 : 27,7	31,8 : 32	37,5 : 37,6
	N	1,28 : 1,32	1,48 : 1,5	1,74 : 1,8
	N(NH ₄ ⁺)	0 : 0	0 : 0	0 : 0
	S	11,7 : 11,9	13,55 : 13,7	15,95 : 15,7

Cas particulier du mercuriimidodisulfate de strontium

Le mercuriimidodisulfate de strontium présente dans certaines conditions un second processus d'hydrolyse conduisant à des résultats totalement différents.

En effet ce produit chauffé en isotherme à 170° C ne conduit pas au même mélange que lorsqu'il est chauffé à 190° C. Dans ce dernier cas nous obtenons le mélange précédemment décrit, c'est-à-dire :



Mais dans le cas d'un chauffage isotherme à température inférieure (environ 170° C) nous observons les faits suivants :

$\text{Sr}_2 \text{Hg} [\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ commence à perdre son eau vers 160° C mais sa déshydratation est partielle.

Si nous maintenons le produit à cette température, le poids de l'échantillon réaugmente jusqu'à atteindre un maximum correspondant au poids du produit de départ hydraté à $4\text{H}_2\text{O}$ (fig 7)

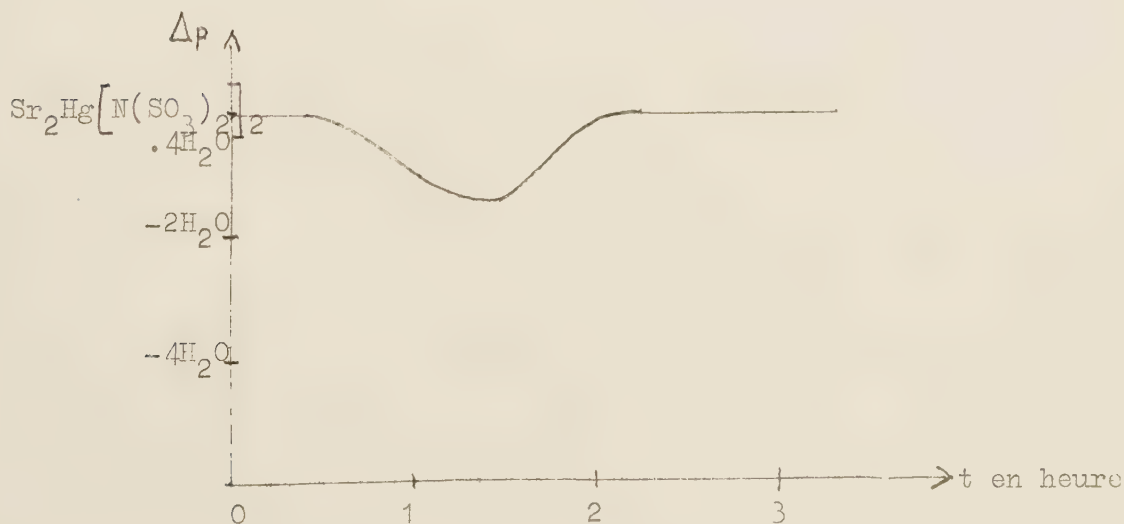


fig 7 : Thermogramme de $\text{Sr}_2 \text{Hg} [\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ chauffé en isotherme à 170° C.

Nous avons travaillé jusqu'ici avec le sel de strontium hydraté à $4\text{H}_2\text{O}$. Cependant des expériences effectuées dans les mêmes conditions avec le produit anhydre fournissent des résultats identiques.

Une étude radiocristallographique du mélange obtenu à 170°C montre la présence à côté de SrSO_4 d'un produit dont le spectre est totalement différent de celui de $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$ (fig 8)

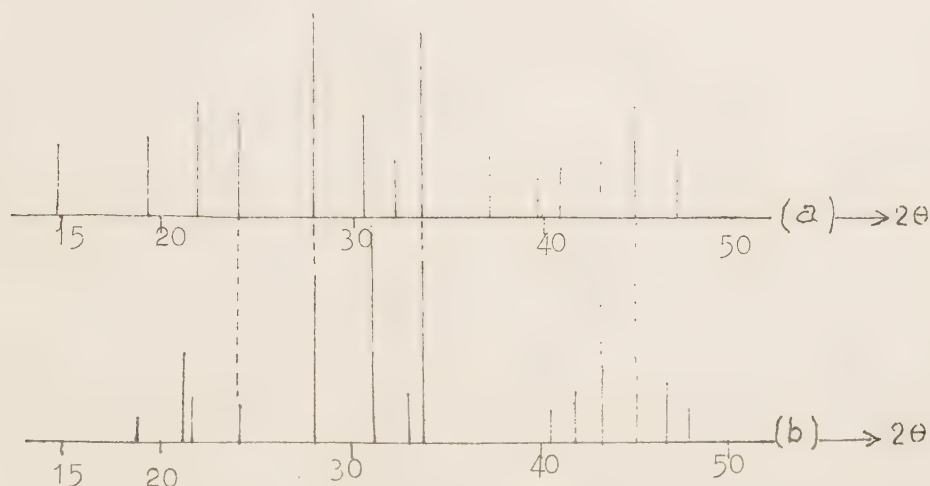


fig 8 : Spectre de rayons X de

a - $\text{Sr}_2 \text{Hg} [\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$ chauffé à 170°C

b - $\text{Sr}_2 \text{Hg} [\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$ chauffé à 190°C

Ce produit obtenu lors du chauffage à 170°C s'avère être la monoamine du sulfate de mercure (II) $\text{Hg NH}_3\text{SO}_4$. Nous verrons au chapitre suivant quels sont les différents modes de préparation ainsi que les propriétés de cette ammine.

Nous avons dans ce cas la décomposition suivante (cf. tableau 7)

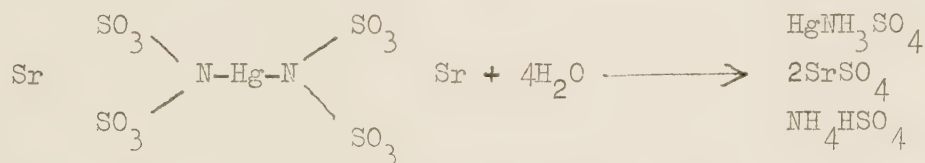
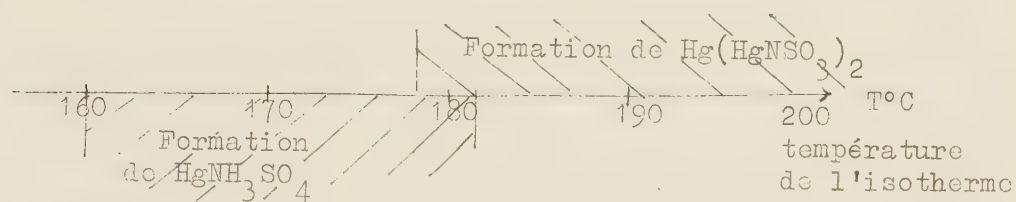


Tableau 7

DOSAGES EFFECTUES SUR LE MELANGE OBTENU A 170° C

Sur	Détermination de	% théorique	% expérimental
HgNH_3SO_4	↗ de masse	72g	72g
2SrSO_4	N	} 3,52	3,54
NH_4HSO_4	$\text{N}(\text{NH}_4^+)$		3,5
	Hg	25,6	25,7
	S	16,2	16,45
	Sr	22	21,8

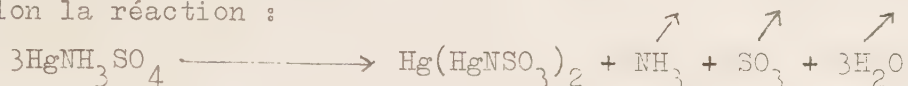
Si le sel de strontium est chauffé en isotherme à 180°C nous avons superposition des deux décompositions,
Soit :



D'autre part si nous chauffons à 190° C le mélange obtenu par chauffage préalable à 170° C, nous n'observons aucun changement.

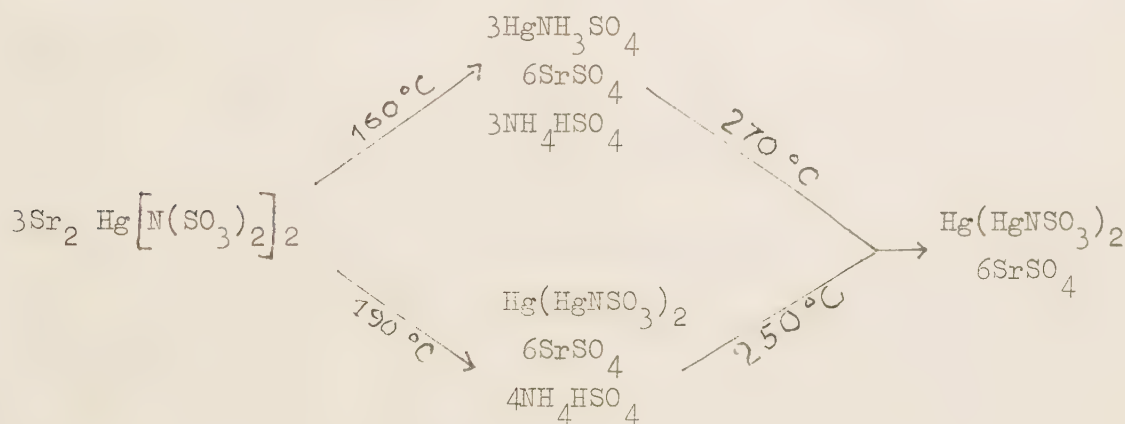
Il semble que nous ayons deux processus d'hydrolyse indépendants.

La monoammine du sulfate de mercure (II) HgNH_3SO_4 se transforme à 270°C en mercuriamidosulfate de mercure $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$ (cf page 61) selon la réaction :



De ce fait le second palier (B) de la décomposition thermique du mercuriimidodisulfate de strontium est identique quel que soit le processus d'hydrolyse du produit.

Nous avons :

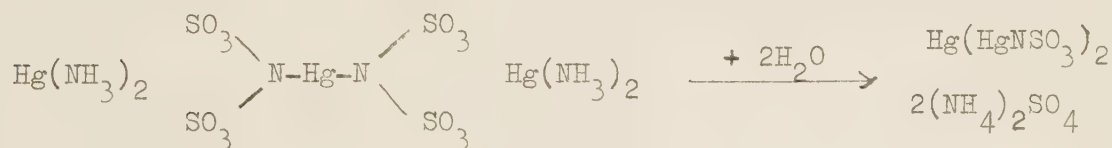


VI - DECOMPOSITION THERMIQUE DE $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]_2\text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$

Le thermogramme (figure 9.1) présente comme pour les sels alcalino-terreux deux paliers A_1 et B_1

Dans ce cas l'augmentation de poids par absorption de vapeur d'eau atmosphérique n'est que de 36g/mole (soit $2\text{H}_2\text{O}$).

D'après les résultats des dosages nous avons :



La cassure B_1 indique la fin de la décomposition de $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$. Ensuite intervient la décomposition de $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$. Elle se termine à 600°C .

Cette décomposition thermique peut donc se résumer ainsi :

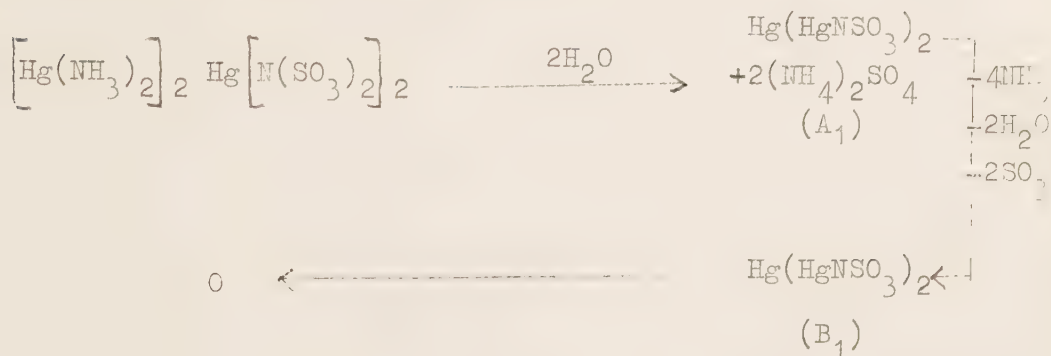


Tableau 8

DOSAGES EFFECTUES SUR LE MELANGE OBTENU EN A₁

Sur	Détermination de	% théorique	% expérimental
Total A ₁	↗ de masse	36,8	36,8
	Hg	19	18,8
	N	7,95	7,7
	N(NH ₄ ⁺)	5,3	5,45
	S	12,15	12,3
insoluble dans l'eau		Hg(HgNSO ₃) ₂	
Filtrat	N	} 21,2	20,8
	N(NH ₄ ⁺)		20,7
	S	24,2	24,65
Total B ₁		Hg(HgNSO ₃) ₂	

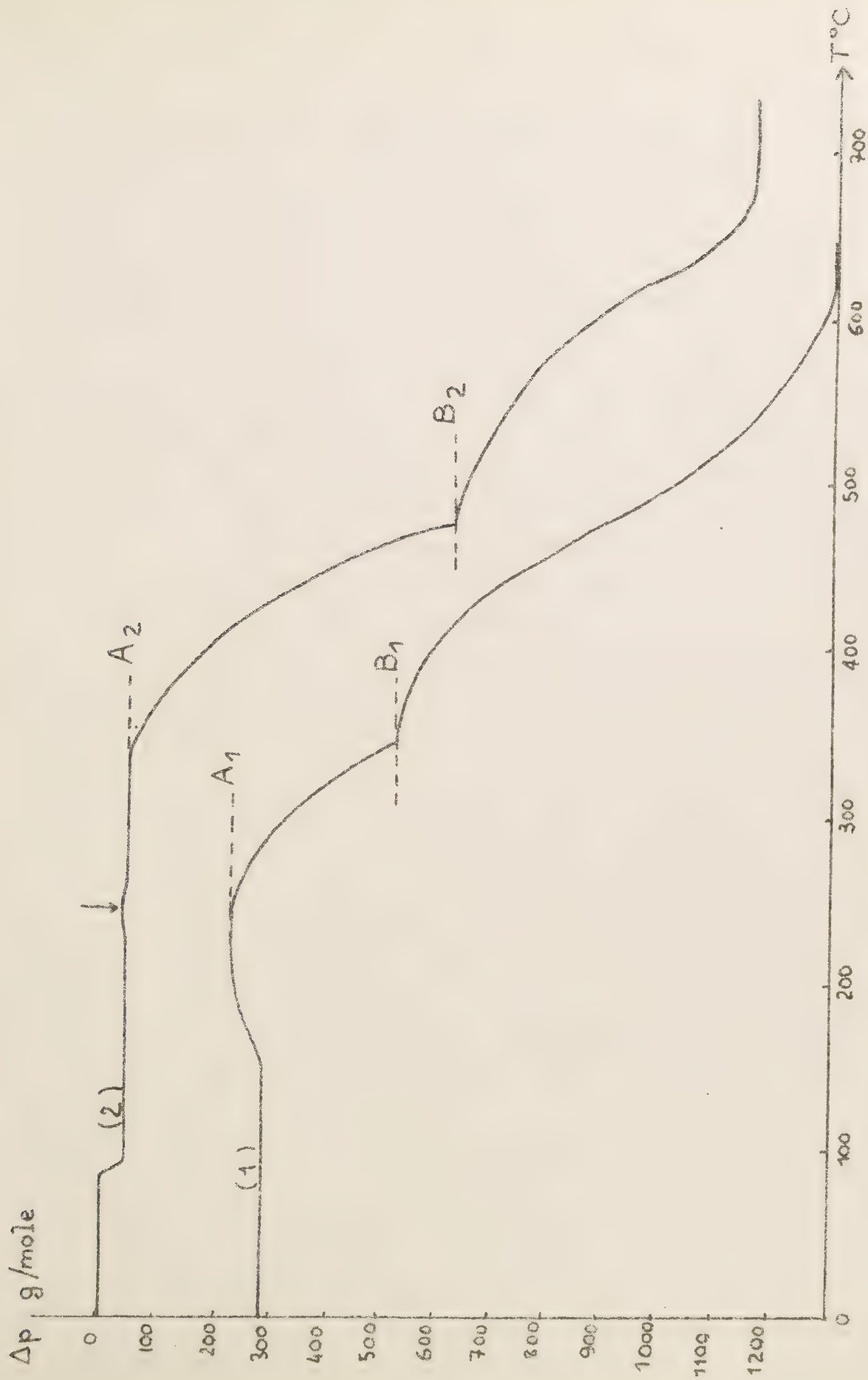


figure 9 : Thermogrammes de (1) - $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]_2 \text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$
 (2) - $\text{K}_2\text{Hg}_3\text{O}_2 \text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2 \cdot 2,5 \text{H}_2\text{O}$

VII -- DECOMPOSITION THERMIQUE DE $K_2Hg_3O_2 \cdot Hg[N(SO_3)_2]_2$

Le thermogramme de ce produit (fig 9.₂) est totalement différent de ceux étudiés jusqu'à présent. En effet, il ne présente pas d'augmentation de masse vers 200° C. Nous notons cependant une très légère "déformation" vers 250° C.

Cette "déformation" est présente dans tous les thermogrammes que nous avons effectués. Aussi, avons-nous étudié avec plus de précision le comportement de ce produit dans ce domaine de température.

Si nous chauffons le produit anhydre en isotherme à 240° C :

1) pendant 10 minutes, l'échantillon n'a pas perdu de poids.

Le spectre de rayons X du produit ainsi traité est identique au spectre du produit initial. D'autre part ce produit blanc, mis en suspension dans l'eau, reste blanc.

2) pendant 20 minutes, la masse de l'échantillon est toujours identique mais le produit est très mal cristallisé. Mis en suspension dans l'eau, il est toujours blanc.

3) pendant 30 minutes, la masse est toujours la même mais le spectre de rayons X est totalement différent du spectre du produit initial. Il présente en phase forte les raies de $Hg(HgNSO_3)_2$. De plus, mis en suspension dans l'eau, le produit qui était blanc vire au jaune citron. Ceci indique la présence de sulfate de mercure (II) $HgSO_4$ qui, au contact de l'eau, se transforme en $Hg_3O_2SO_4$ jaune citron.

Afin de préciser la température de cette transformation qui se fait sans variation de poids, nous avons étudié le comportement en analyse thermique différentielle (A. T. D.) de $K_2Hg_3O_2 \cdot Hg[N(SO_3)_2]_2$ (fig.10)

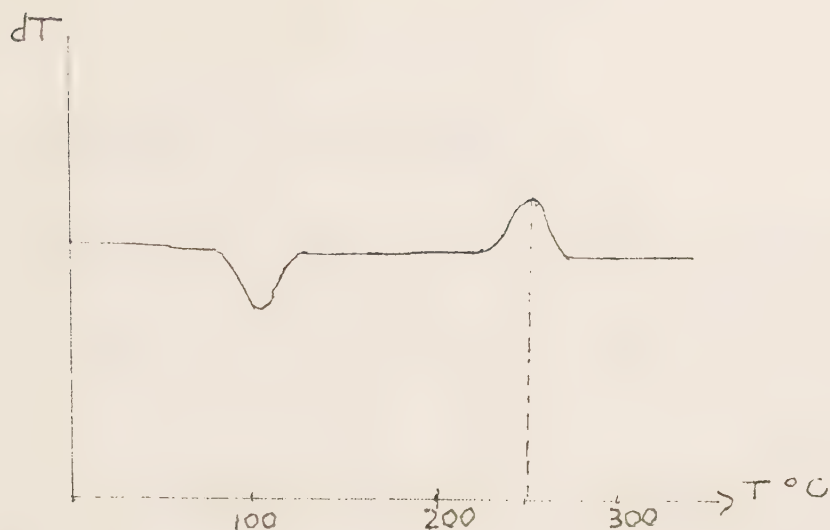
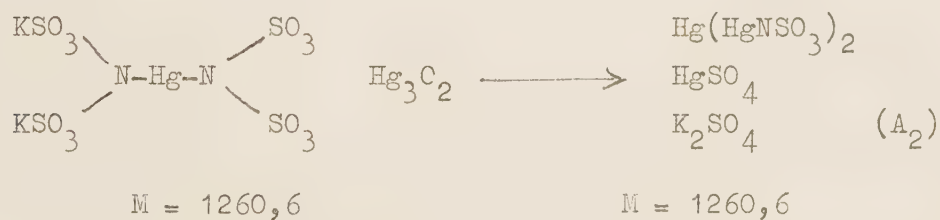


fig (10) : Courbe d'A. T. D. de
 $K_2Hg_3O_2 \cdot Hg[N(SO_3)_2]_2 \cdot 2,5 H_2O$

Nous trouvons une température de réaction d'environ 250° C.

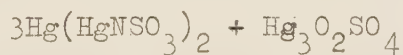
Les résultats des dosages (tableau 9) conduisent au schéma de décomposition suivant :



Les dosages sont faits sur la partie insoluble dans l'eau et sur le filtrat. Lors du traitement par l'eau, le sulfate de mercure (II) s'hydrolyse selon la réaction déjà vue :



La fraction insoluble contient donc :



et la fraction soluble : $3K_2SO_4 + 2H_2SO_4$

Tableau 9
=====

DOSAGES EFFECTUES SUR LE MELANGE A₂
=====2

Sur	Détermination de	% théorique	% expérimental
insoluble	Hg	77,5	76
dans l'eau	N	2,7	2,59
	S	7,2	7,3
	N(NH ₄ ⁺)	0	0
Filtrat	N	0	0
	Hg	0	0
	S	22,3	23

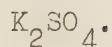
Cette transformation bien qu'elle s'effectue sans variation de poids nécessite la présence de vapeur d'eau atmosphérique. Il semble donc qu'il y ait dans un premier temps hydrolyse du produit de départ, ceci par absorption d'une certaine quantité d'eau. Puis dans un second temps, nous avons une recombinaison des produits d'hydrolyse et libération de cette même quantité d'eau.

Après transformation à poids constant, nous observons une décomposition qui commence vers 400° C et conduit au palier B₂. Ceci correspond à la décomposition de Hg(HgNSO₃)₂ en sulfate de mercure.

Le mélange au palier B₂ a la composition suivante :



Le palier final est constitué de sulfate neutre de potassium



Nous venons de décrire les décompositions thermiques à l'air de différents mercuriimidodisulfates. Dans tous les cas, nous avons observé une hydrothermolyse conduisant au mercuriamidosulfate de mercure $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$.

Dans un cas particulier, cette hydrothermolyse peut conduire à la monoammine du sulfate de mercure (II) HgNH_3SO_4 .

La seconde étape de notre travail a donc été de rechercher le processus de l'hydrolyse des mercuriimidodisulfates. Pour ceci, il nous fallait auparavant connaître les modes de formation et les propriétés de ce composé nouveau qu'était la monoammine du sulfate de mercure (II).

CHAPITRE III

PREPARATIONS, ETUDES THERMOGRAVIMETRIQUES ET SPECTROGRAPHIQUES

de $\text{Hg NH}_3\text{SO}_4^*$ et de $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$

(mono et diammine du sulfate de mercure (II))

=====

L'étude de la thermolyse du mercuriimidodisulfate de strontium nous a permis de mettre en évidence l'existence d'une ammine du sulfate de mercure de formule HgNH_3SO_4 .

Ce composé, inconnu jusqu'alors, peut à priori être considéré comme un intermédiaire entre le sulfate de mercure HgSO_4 et la diammine $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ produit dont l'existence avait été signalée par MILLON en 1846 (9) mais qui avait été peu étudié depuis. Une des études les plus récentes est celle de FRANKLIN en 1907 (10).

I) PREPARATION DE $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ et HgNH_3SO_4

- La diammine $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ peut être obtenue à partir du sulfate de mercure. Nous avons la réaction :



Le sulfate de mercure finement broyé est mis en suspension dans de l'ammoniac liquide. Le solide obtenu après évaporation à température ambiante de l'excès d'ammoniac est uniquement composé de $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$.

Nous pouvons obtenir le même résultat par action de l'ammoniac gazeux sur le sulfate de mercure à 25° C.

* HgNH_3SO_4 a fait l'objet d'une publication en collaboration avec B. PICAUD (M. BOLTE - B. PICAUD - M. CAPESTAN, Bull. Soc. Chim. 7 p. 2526 1966)

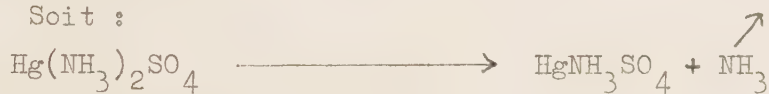
Analyse de $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$

; M = 330,6

	Hg %	N %	S %
Expérimental	60	8,5	9,6
Théorique	59,8	8,35	9,7

- La monoammine du sulfate de mercure peut être obtenue à partir de la diammine. $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ se décompose vers 220° C à l'air et 160° C sous vide dynamique (fig 11) avec formation de HgNH_3SO_4 et dégagement d'ammoniac.

Soit :



Analyse de HgNH_3SO_4

; M = 313,3

	Hg %	N %	S %
Expérimental	64,5	4,42	10
Théorique	64,2	4,47	10,2

Cette réaction de formation de HgNH_3SO_4 à partir de $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ est réversible. A température ambiante, sous atmosphère d'ammoniac, la monoammine fixe l'ammoniac pour se transformer en diammine :



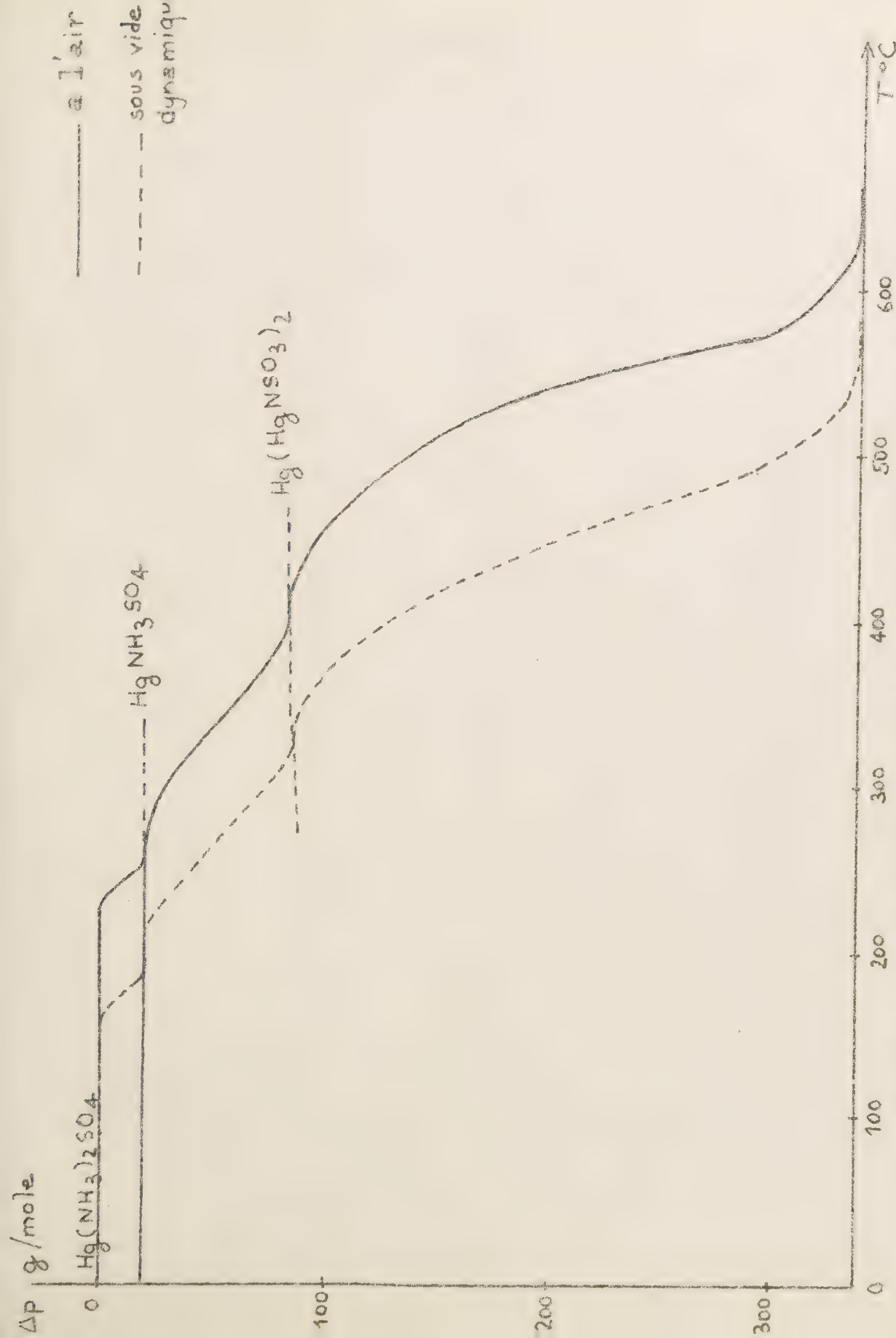


Figure 11 : Décomposition thermique de $Hg(NH_3)_2SO_4$ et de $HgNH_3SO_4$

II) ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les spectres RX des mono et diammine du sulfate de mercure (II) présentent les raies suivantes :

HgNH_3SO_4				$\text{Hg}(\text{NH}_2)_2\text{SO}_4$			
θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0		θ	$d(\text{\AA})$	I/I_0	
7,3	6,146	25		6,85	6,46	15	
9,35	4,74	60		7,15	6,19	20	
9,8	4,525	10		8,1	5,466	7	
10,6	4,19	80		9,75	4,545	15	
11,25	3,95	30		10,9	4,07	40	
11,5	3,86	65		11,8	3,767	10	
12,7	3,50	100		12,35	3,595	7	
13,65	3,265	80		13,6	3,276	60	
15,7	2,846	60		15,2	2,938	10	
16,5	2,71	60		16,3	2,744	55	
17,35	2,583	20		17,25	2,597	100	
18,3	2,453	90		17,9	2,506	10	
18,65	2,408	30		18,4	2,44	15	
19,5	2,307	55		19,8	2,274	12	
20,1	2,24	60		20,8	2,169	10	
20,8	2,17	40		22,15	2,043	7	
21,75	2,078	55		22,55	2,008	10	
22,75	1,992	10		23,5	1,932	50	
23,20	1,955	20		25,7	1,776	7	
24,65	1,854	10		26,7	1,714	10	
24,9	1,846	10		27,9	1,646	18	
26,25	1,741	15		29,1	1,584	20	
26,75	1,711	20		31,5	1,474	10	
27,65	1,660	45		33,25	1,405	5	
28,1	1,635	15		34,7	1,353	10	
28,95	1,591	10					
29,15	1,581	10					
29,75	1,552	20					
30,1	1,536	10					
31,25	1,485	20					
31,75	1,464	10					
32,35	1,439	10					
32,9	1,418	30					

III) ETUDE EN SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE

Cette étude a été faite afin de mettre en évidence la similitude de structure entre la diammine et la monoammine du sulfate de mercure (II).

Nous voyons (fig. 12) que les spectre de $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ et HgNH_3SO_4 sont identiques. Les différentes bandes d'absorption du groupement NH_3 (tableau 10), ont été identifiées par analogie avec les spectres de produits comme $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{I}_2$.

TABLEAU 10
=====

HgNH_3SO_4 en cm^{-1}	HgSO_4 en cm^{-1}	Interprétations
$\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$		
3220	—	νNH_3
2900	2900	nujol
2830	2830	nujol
1600	—	$\delta \text{d NH}_3$
1460	1460	nujol
1375	1370	nujol
1340	—	$\delta_s \text{NH}_3$
1105	1105	$\nu_3 \text{SO}_4$
980	980	$\nu_1 \text{SO}_4$
715	715	nujol
615	615	$\nu_4 \text{SO}_4$
460	—	Hg - N

D'autre part BERTIN (11) a étudié les spectres IR de $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ et $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$. Il signale une bande d'absorption à 513 cm^{-1} pour la vibration de la liaison Hg - N dans $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ et à 499 cm^{-1} pour Hg - N dans $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{Br}_2$. Le remplacement d'un anion donné par un anion plus volumineux semble entraîner un déplacement de cette bande vers les basses fréquences. Nous pouvons donc attribuer la bande d'absorption à 460 cm^{-1} à la vibration de la liaison Hg - N dans $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$.

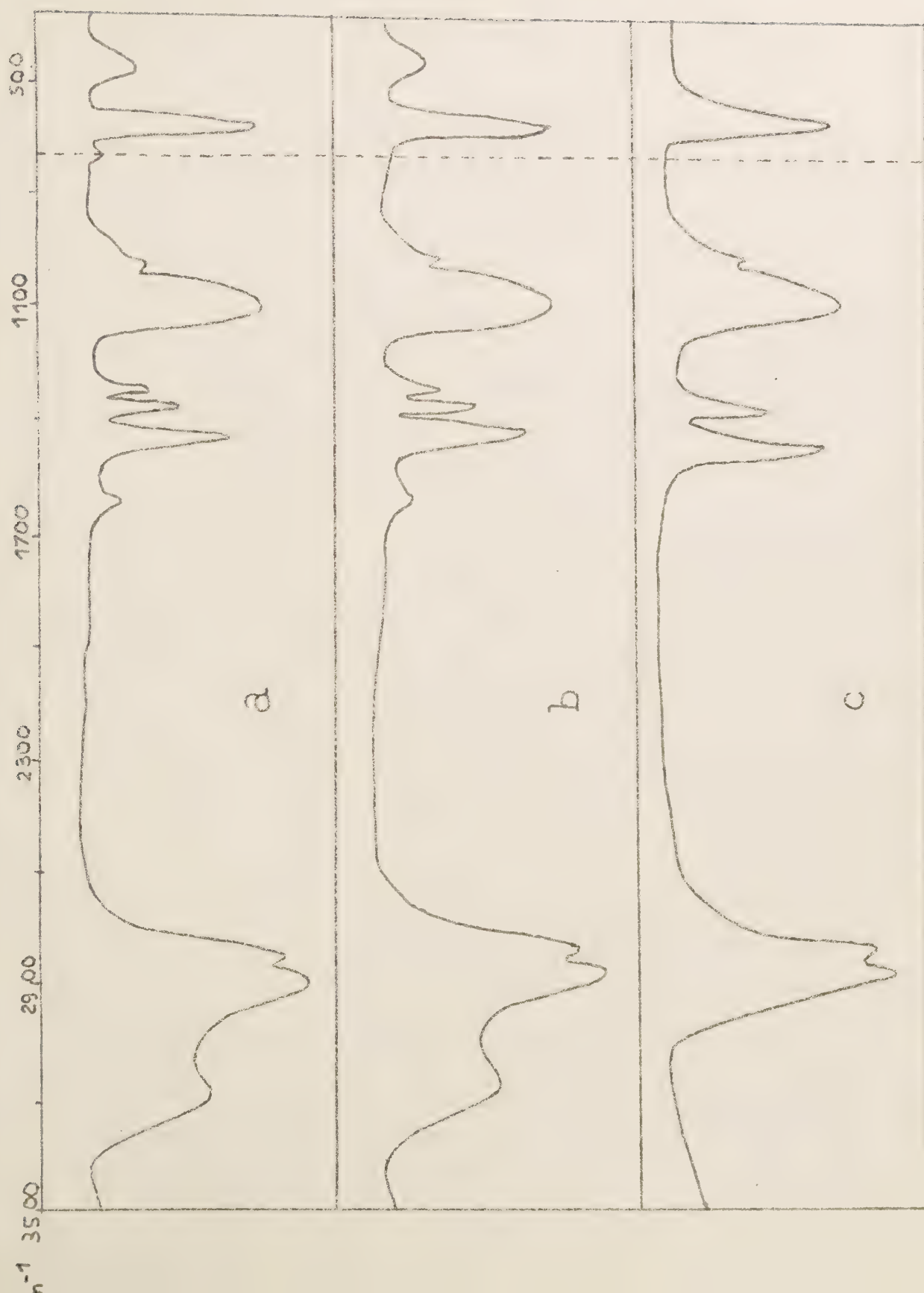


figure 12 : Spectres Infra-rouge de
a) $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ b) HgNH_4SO_4
c) HgSO_4

IV - ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE

a) à l'air

Comme nous l'avons vu, $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ se décompose avec formation de HgNH_3SO_4 . Les autres paliers du thermogramme de $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ correspondent donc à la décomposition thermique de la monoammine du sulfate de mercure (fig 11). Les analyses chimiques et radiocristallographiques indiquent que :

- à 270°C HgNH_3SO_4 commence à se décomposer avec formation de mercuriamido sulfate de mercure. Nous avons la réaction :



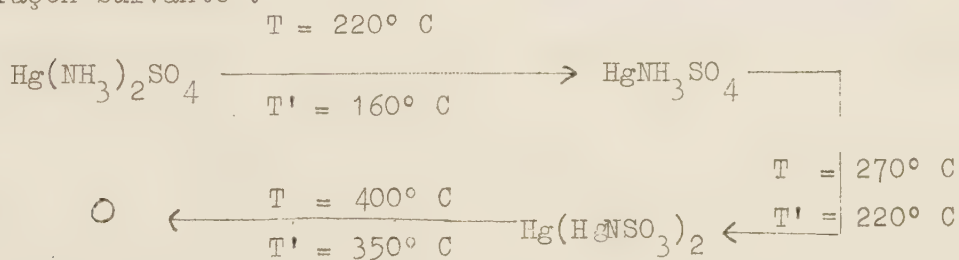
- à 400°C commence la décomposition de $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$

- à 600°C cette décomposition est totale.

b) sous vide

La décomposition thermique sous vide dynamique de $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ et HgNH_3SO_4 est analogue à la décomposition à l'air. Seule varie la température d'obtention des paliers de décomposition.

Le comportement thermique de ces composés peut être résumé de la façon suivante :



T = température de début de décomposition à l'air

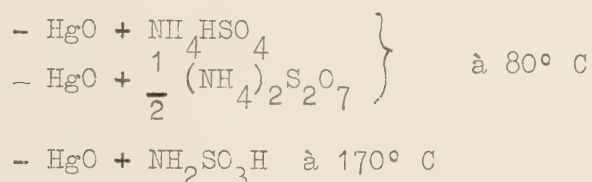
T' = température de début de décomposition sous vide dynamique

V - AUTRES METHODES DE PREPARATION DE HgNH_3SO_4

Nous avons constaté l'existence de la monoammine du sulfate de mercure (II) lors de l'étude de l'hydrothermolyse subie par le mercuriimidodisulfate de strontium à 170°C .

Afin d'élucider le problème de la formation de HgNH_3SO_4 dans cette décomposition, nous avons essayé de le préparer à partir des produits d'hydrolyse possibles du mercuriimidodisulfate de strontium.

C'est ainsi que nous avons pu préparer HgNH_3SO_4 par les réactions suivantes :



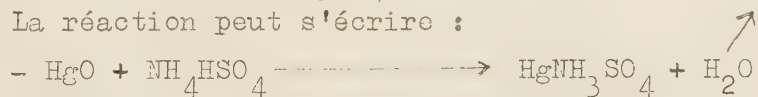
Quelles que soient les proportions des différents constituants de ces mélanges, nous obtenons toujours la monoammine du sulfate de mercure (II).



Un mélange équimoléculaire d'oxyde de mercure jaune et d'hydrogénosulfate d'ammonium, chauffé en programmation linéaire de température ($120^\circ/\text{h}$) subit vers 80° C une décoloration. Cette décoloration, correspondant à la disparition de l'oxyde de mercure, s'accompagne d'une perte de masse. Le thermogramme présente ensuite un palier (fig 13).

Les analyses radiocristallographiques et chimiques du produit obtenu à ce palier montrent que nous n'avons plus un mélange, mais un seul produit : HgNH_3SO_4 .

La réaction peut s'écrire :



Un mélange de deux molécules d'oxyde de mercure et d'une molécule de disulfate d'ammonium conduit au même résultat à la même température



Il est à signaler que ces mélanges broyés et homogénéisés, laissés à l'air humide (air ambiant) et à température ordinaire, se décolorent également avec formation de la monoammine. Ce phénomène n'est pas observé sous vide ou sous atmosphère sèche. Il semble donc que la présence de la vapeur d'eau atmosphérique soit nécessaire pour provoquer la réaction.

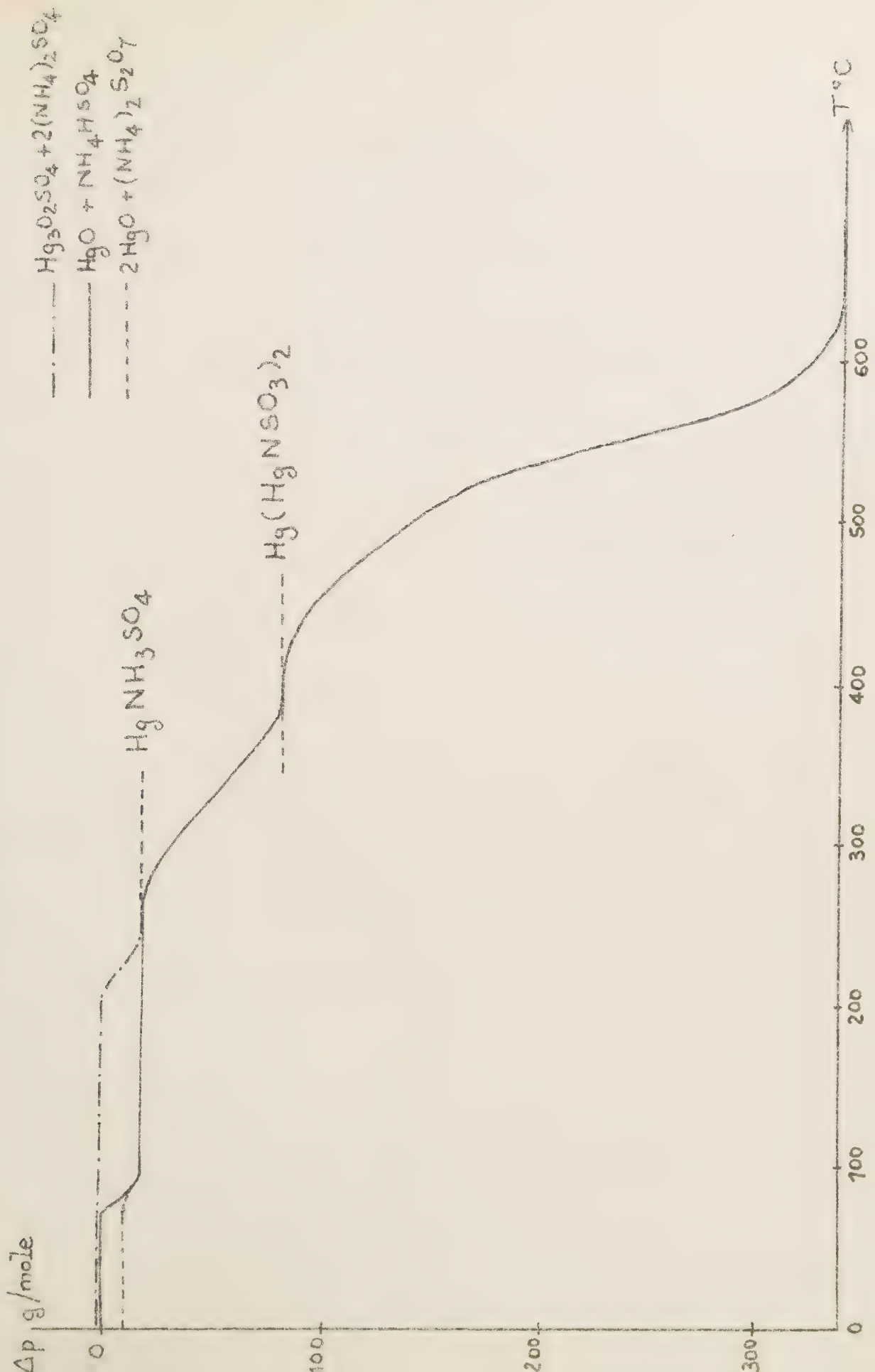


figure. 13 : Préparations de HgNH_3SO_4

Un mélange équimoléculaire d'oxyde de mercure et d'acide amidosulfurique, chauffé à 170° C, conduit également à la monoamine du sulfate de mercure. Ceci s'explique par l'hydrolyse de l'acide amidosulfurique. Selon MARON et BJERUM (12) nous avons à cette température :



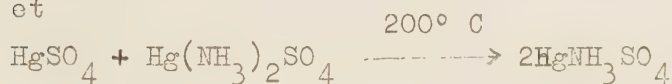
L'hydrogénosulfate d'ammonium ainsi formé réagit alors sur l'oxyde de mercure comme décrit précédemment.

Il existe d'autres réactions de formation de HgNH_3SO_4 . Cependant les températures de réaction, 200 à 210° C dans les deux cas, sont beaucoup trop élevées par rapport à la température de formation de HgNH_3SO_4 lors de la décomposition du sel de strontium ($T = 170^\circ \text{C}$)

Ce sont :



et



Cette étude nous a permis de résoudre certains problèmes posés par la décomposition thermique des mercuriimidodisulfates. Ce n'est cependant qu'une étude très partielle du système $\text{HgSO}_4 - \text{NH}_3$ d'autant plus que nous avons rencontré en travaillant dans d'autres conditions (cf page 75) un second composé nouveau de formule $2\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$.

Une étude plus complète du système $\text{HgSO}_4 - \text{NH}_3$ doit être entreprise au laboratoire (par tensimétrie notamment).

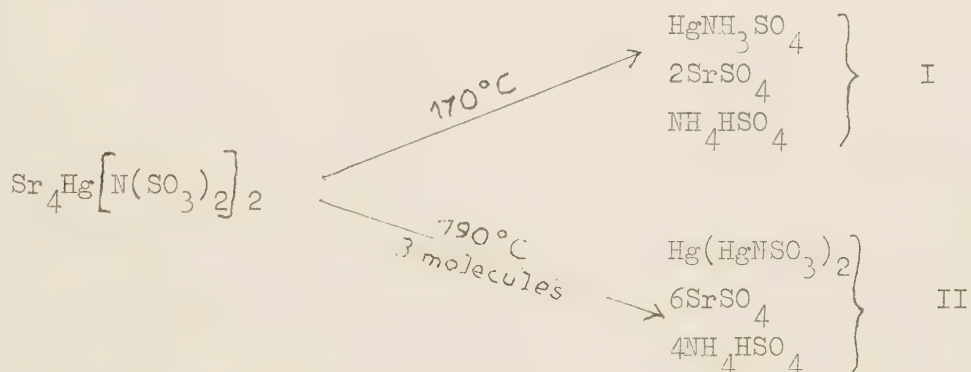
CHAPITRE I'V

ESSAI DE DETERMINATION DU PROCESSUS D'HYDROLYSE

I - RAPPELS DES RESULTATS

L'étude de la décomposition thermique à l'air du mercuriimidodisulfate de strontium nous a permis de mettre en évidence deux processus différents d'hydrolyse.

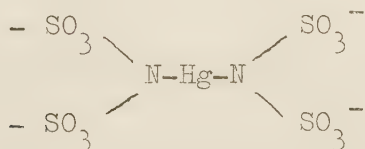
Ces deux processus conduisent dans un cas à la formation de mercuriamidosulfate de mercure et dans l'autre cas à la formation de monoammine du sulfate de mercure.



L'hydrothermolyse de tous les mercuriimidodisulfates que nous avons étudiés conduit à un mélange analogue ou proche du mélange II. Le mercuriimidodisulfate de strontium est le seul à fournir, après hydrolyse, le mélange I.

II-HYPOTHESES DE RUPTURE D'UNE MOLECULE DE MERCURIIMIDODISULFATE

Considérons une molécule de mercuriimidodisulfate :



Deux types de liaisons peuvent s'hydrolyser :

- les liaisons N-S
- les liaisons Hg - N

Notons que, quelles que soient les conditions expérimentales, nous n'avons jamais pu déceler aucune des étapes intermédiaires que nous envisageons dans ce chapitre.

Nous avons pour des raisons de simplicité, travaillé dans l'hypothèse que toutes les liaisons de même type sont rompues, dès la première étape de l'hydrolyse, soit :



Les différentes réactions indiquées dans ce chapitre ont été étudiées, pour la plupart, sur les sels de potassium de préparation plus facile.

Ces essais font intervenir des réactions entre des produits solides. Pour ceci, les constituants du mélange pris en proportions déterminées sont finement broyés, et le mélange est ensuite homogénéisé.

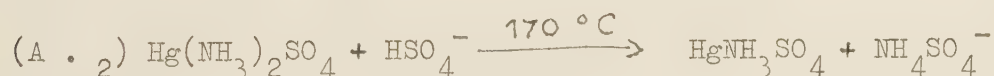
A) Rupture des liaisons N - S

La rupture par hydrolyse des quatre liaisons N - S conduit à la réaction suivante :



Il est ensuite possible que l'hydrogénosulfate formé, réagisse sur la diammine du sulfate de mercure avec formation de sulfate d'ammonium.

Une étude radiocristallographique montre qu'à 170° C, une molécule d'hydrogénosulfate réagit sur une molécule de diammine du sulfate de mercure selon :



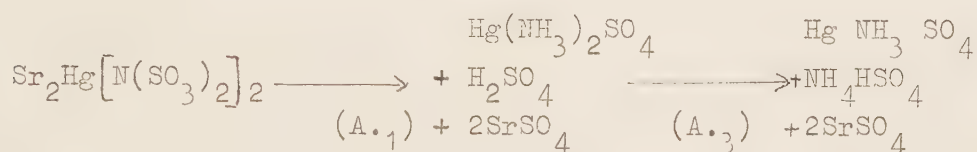
Un excès d'hydrogénosulfate ne provoque aucune autre réaction. Il en est de même si on travaille à une température supérieure (jusqu'à 270° C, température de décomposition de HgNH_3SO_4) :



Les réactions A₂ et A₃ ne peuvent être suivies que par analyse radiocristallographique. Nous sommes dans le cas particulier de réactions à poids constant qui ne peuvent être mises en évidence par thermogravimétrie.

D'autre part les mélanges comportent, avant et après réaction, les mêmes proportions de Hg, S, N ammoniacal ..., ce qui rend inutiles les analyses chimiques.

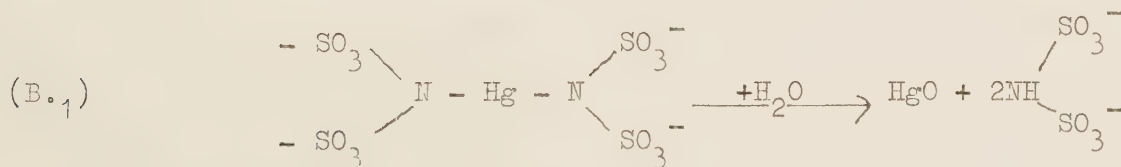
Ce type de rupture permet donc de rendre compte de la formation de la monoammine du sulfate de mercure par hydrothermolyse du mercuriimidodisulfate de strontium. Nous avons globalement (réactions A₁ et A₃)



ce qui correspond exactement à ce que nous avons obtenu lors de l'hydrothermolyse du mercuriimidodisulfate de strontium, à basse température.

B) Rupture des liaisons Hg - N

L'étape initiale serait :



L'oxyde de mercure réagirait ensuite sur l'imidodisulfate pour donner les produits de réaction identifiés au premier palier des décompositions thermiques.

Effectivement le mélange $\text{HgO} + 2\text{K}_2\text{NH}(\text{SO}_3)_2$ conduit à 170°C à des produits identiques à ceux obtenus après hydrothermolyse du mercuriimidodisulfate de potassium.

L'étude thermogravimétrique de cette réaction (figure 14) complétée par l'analyse radiocristallographique et chimique des produits formés montre que nous avons :

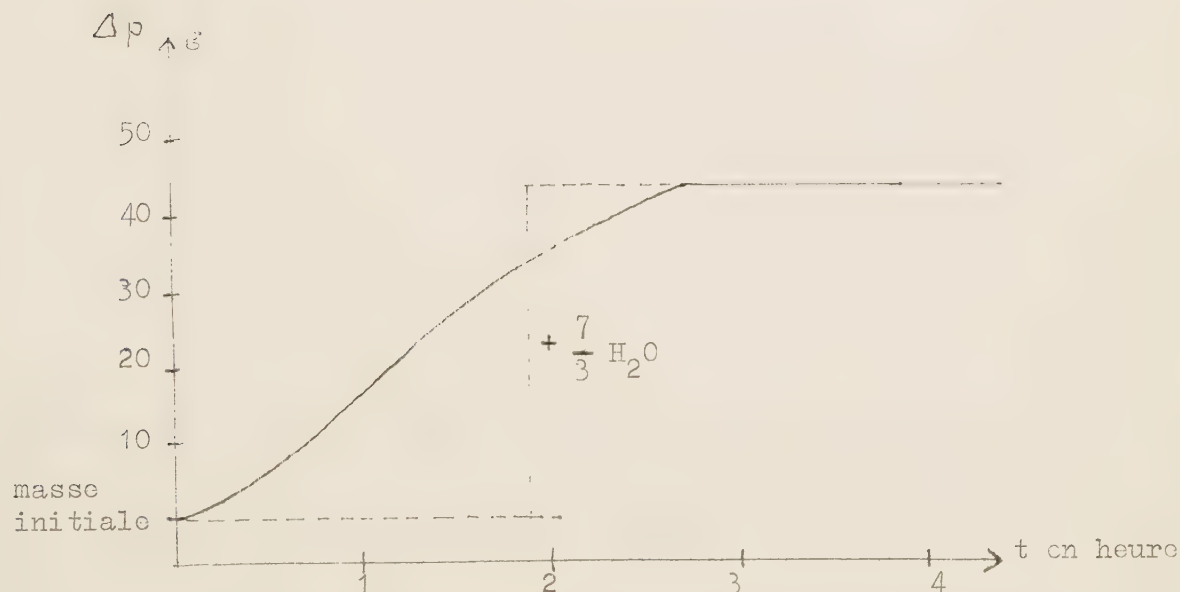
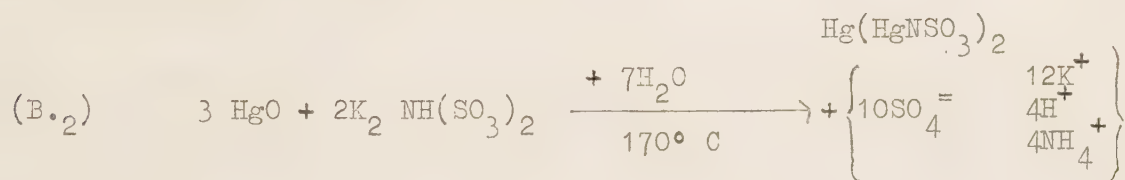


figure 14 : Thermogramme de $(\text{HgO} + 2\text{K}_2\text{NH}(\text{SO}_3)_2)$ chauffé à 170°C

Cette réaction nécessitant l'intervention de l'eau atmosphérique, nous pouvons penser que la formation du mercuriamidosulfate de mercure résulte de l'action de l'oxyde de mercure non pas sur l'imido-disulfate lui même, mais les produits d'hydrolyse de cet imidodisulfate.

Pour le vérifier, nous avons étudié le comportement thermique des imidodisulfates.

A l'air et à 170° C les imidodisulfates s'hydrolysent selon la réaction (figure 15) :

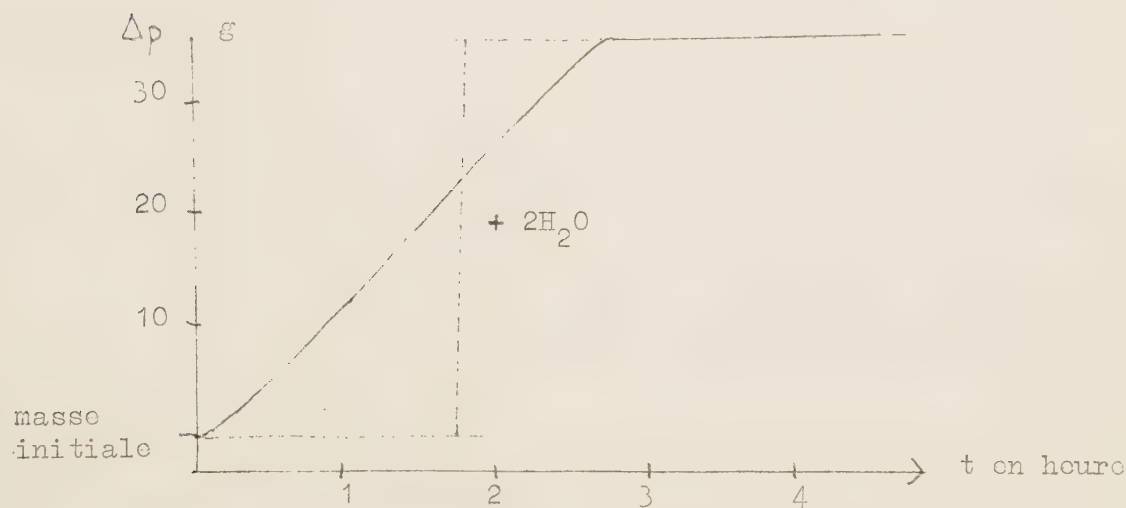
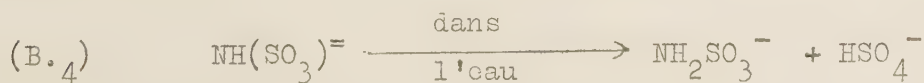


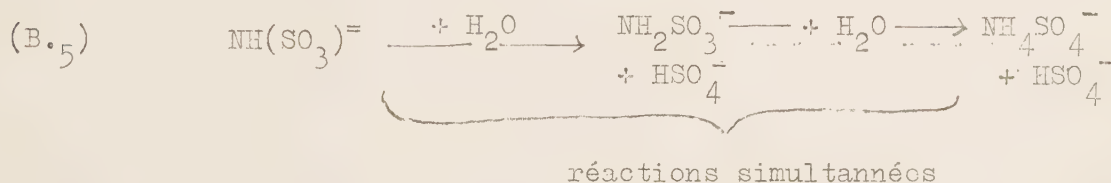
figure 15 : Thermogramme de $\text{K}_2\text{NH}(\text{SO}_3)_2$ chauffé à 170° C

Ce résultat semble curieux. Il est bien connu en effet (13) que l'hydrolyse d'un imidodisulfate en solution conduit d'abord à un mélange d'amidosulfate et d'hydrogénosulfate.



Il est possible que l'hydrothermolyse procède de façon analogue mais que l'amidosulfate formé s'hydrolyse lui même à cette température. De cette façon son existence transitoire ne se marquerait pas en thermogravimétrie.

Nous aurions alors :



Or, l'étude thermogravimétrique à l'air des amidosulfates montre qu'ils ne s'hydrolysent pas avant 280° C, température à laquelle ils se transforment en imidodisulfates.

A 170° C un échantillon de KNH_2SO_3 ne présente aucune modification après un chauffage de plusieurs heures (figure 16). Ceci semble condamner le processus (B.5)

Mais il est connu que l'hydrolyse en solution des amidosulfates ne se produit guère qu'en milieu acide (14). Nous pouvons donc penser que la présence d'hydrogénosulfate peut provoquer cette hydrolyse.

En effet, à 170° C, un mélange équimoléculaire d'amidosulfate de potassium et d'hydrogénosulfate de potassium fixe la vapeur d'eau atmosphérique (fig 16).

Dans les produits formés, tout l'azote est ammoniacal, et tout le soufre est sous forme de sulfate.

Nous avons donc :



Ces réactions montrent que l'hydrothermolyse d'un imidodisulfate peut procéder par l'intermédiaire d'un amidosulfate, lequel s'hydrolyserait ensuite du fait de la présence d'un hydrogénosulfate.

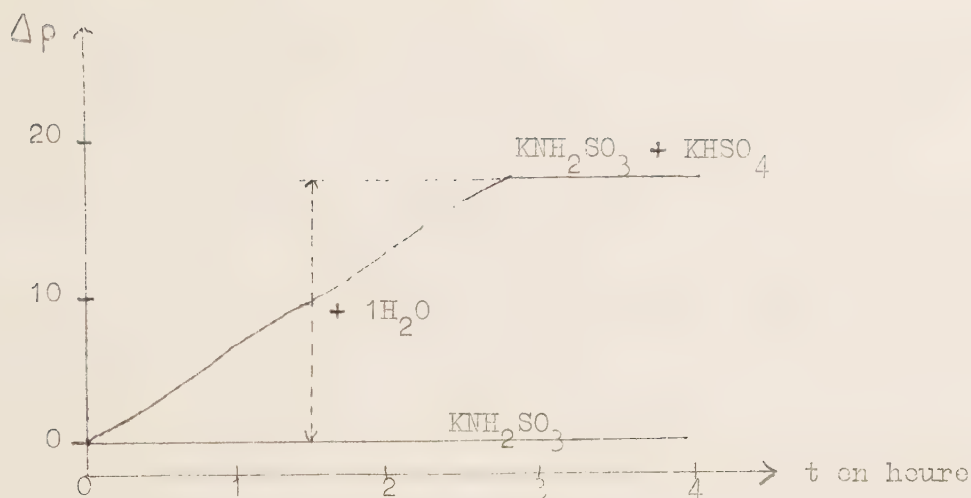


figure 16 : En isotherme à 170° C

Si nous éliminons l'hydrogénosulfate au fur et à mesure de sa formation, l'hydrothermolyse d'un imidodisulfate doit donc s'arrêter à l'étape intermédiaire de l'amidosulfate. Nous avons pensé éliminer cet hydrogénosulfate en le neutralisant par un courant continu d'ammoniac gazeux.

Nous avons donc réalisé l'expérience suivante :

Un imidodisulfate est chauffé à 170° C sous un courant d'ammoniac et d'azote saturé de vapeur d'eau (schéma 1) :

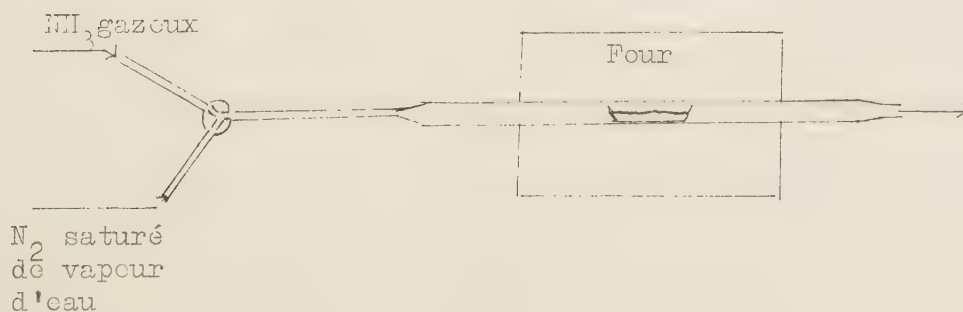


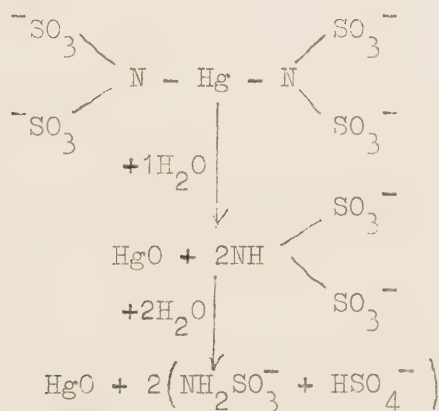
Schéma 1 : Montage pour traiter un produit sous une atmosphère d'ammoniac et de vapeur d'eau à une température déterminée.

L'augmentation de masse de l'échantillon d'imidodisulfate et les analyses chimiques et radiocristallographiques des produits formés, montrent que nous avons la réaction :



L'hydrothermolyse de l'imidodisulfate passe donc bien par l'intermédiaire de l'amidosulfate.

A ce point de la discussion, nous pouvons admettre que l'hydrolyse des mercuriimidodisulfates procède selon :



Nous aurions alors à un instant donné (en admettant toujours que les réactions sont complètes) un mélange ternaire A :



Nous avons tout d'abord vérifié que ce mélange conduit bien à la formation de mercuriamidosulfate de mercure.

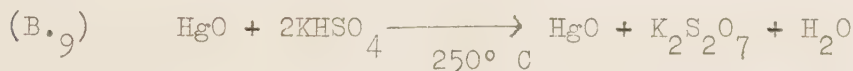
Nous avons en effet :



Mais comme il s'agit d'un mélange ternaire, il faut également étudier les réactions de ses constituants pris deux à deux.



Ce mélange chauffé à 170° C ne présente aucune modification quelle qu'elle soit. En thermogravimétrie, nous notons, mais à 250° C seulement, la décomposition de l'hydrogénosulfate en disulfate :



Dans ce domaine de température (170 à 190° C), il n'y a aucune réaction entre HgO et KNH_2SO_3 quelle que soit la durée de chauffage.



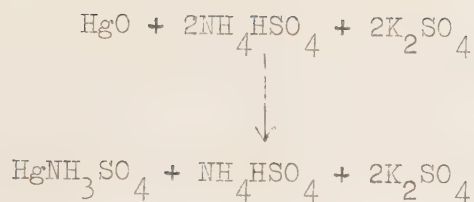
Nous avons déjà vu (réaction B.₆) que ces produits réagissent à 170° C pour donner :



Si cette réaction se produit sans que la réaction B.₈ intervienne, nous devons obtenir un mélange B :

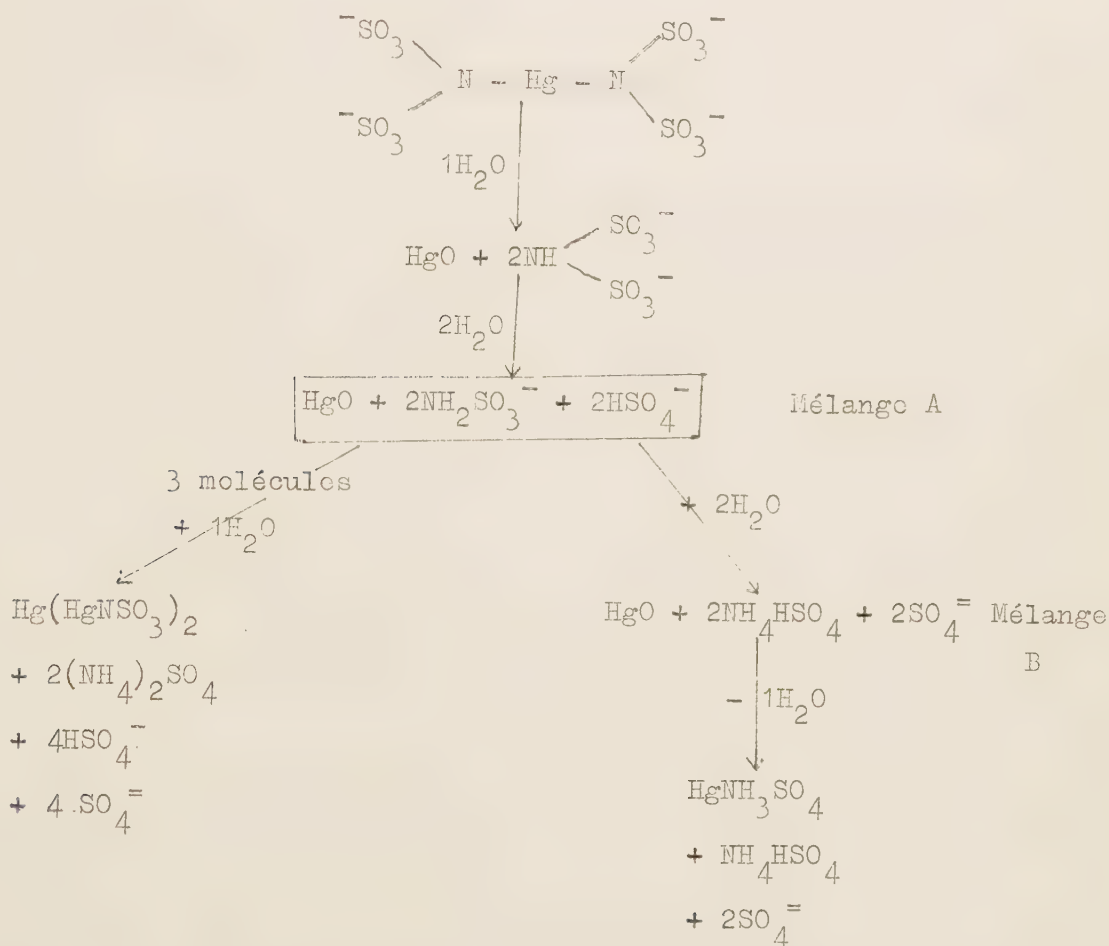


Or nous avons vu au chapitre précédent que l'oxyde de mercure réagit sur l'hydrogénosulfate d'ammonium pour former la monoamine du sulfate de mercure.



A partir du mélange A il est donc possible de former soit $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$ soit HgNH_3SO_4 .

Nous pouvons résumer ces différentes données de la façon suivante :



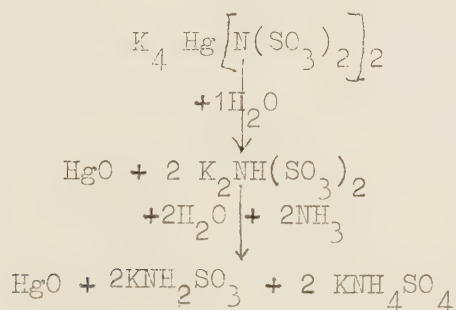
La suite de réactions que nous venons d'envisager permettrait donc, selon les conditions, d'aboutir aux deux dérivés mercurés que nous avons identifiés comme produits d'hydrolyse des mercuriimidodisulfates.

Pour étayer ce processus d'hydrolyse, nous avons essayé (comme lors de l'hydrolyse des imidodisulfates) de bloquer la réaction au stade de l'amidosulfate, c'est-à-dire au mélange A. Nous avons donc travaillé sous atmosphère d'ammoniac.

III - HYDROTHERMOLYSE D'UN MERCURIIMIDODISULFATE SOUS COURANT D'AMMONIAC

Un mercuriimidodisulfate est chauffé sous un courant d'ammoniac et d'azote saturé de vapeur d'eau. Nous travaillons à $T = 190^{\circ} \text{C}$ (à 170°C la réaction est extrêmement lente).

Nous espérons obtenir dans le cas du sel de potassium :



l'oxyde de mercure pouvant d'ailleurs être réduit en partie par NH_3 avec libération de mercure.

Cette expérience effectuée avec le mercuriimidodisulfate de potassium nous a donné des résultats totalement différents.

L'analyse radiocristallographique du mélange ainsi obtenu révèle, à côté des sulfates de potassium et d'ammonium, la présence d'un produit inconnu. Pour essayer de séparer ce produit des sulfates alcalins nous traitons le mélange par l'eau.

Effectivement, nous obtenons une fraction insoluble dont le spectre de rayons X ne contient que les raies de diffraction du produit inconnu.

Les analyses chimiques indiquent que ce produit a pour formule : $2\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$

Analysé de $2\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$
=====

M = 644

	Hg %	N %	S %
Expérimental	62,7	6,7	10,2
Théorique	62,5	6,53	9,95

SPECTRE DE RAYONS X
=====

de
==

$2\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$
=====

$2\text{HgSO}_4 \cdot 3\text{NH}_3$			
θ	d (Å)	I/I ₀	
9,2	4,8176	12	
10,85	4,0920	35	
15,05	2,9664	22	
16,05	2,7861	100	
17,05	2,6270	8	
18,1	2,4793	10	
18,7	2,4024	17	
20,85	2,1640	9	
22,1	2,0473	7	
22,55	2,0086	32	
26	1,7571	5	
26,8	1,7084	18	
27,25	1,6823	5	
28,6	1,6091	5	
29,25	1,5764	25	
31,95	1,4550	12	
32,5	1,4335	7	
35,95	1,312	7	
36,35	1,2996	6	

Les résultats des dosages effectués (tableau 11) sur le mélange obtenu dans ces conditions (courant d'ammoniac et d'azote saturé de vapeur d'eau) correspondent au schéma de décomposition suivant :

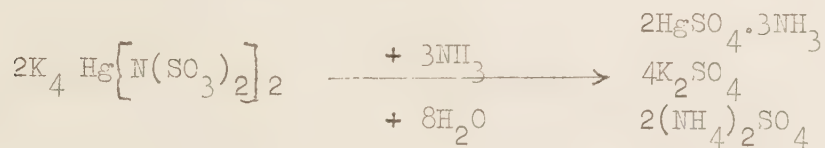
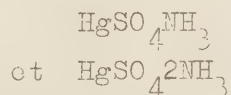


Tableau 11 : Action de NH_3 et H_2O sur $K_4Hg\left[N(SO_3)_2\right]_2$ à $190^\circ C$

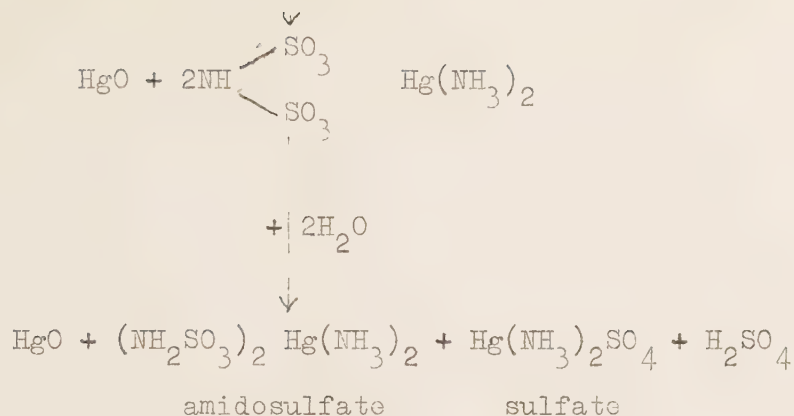
Détermination de	% théorique	% expérimental
de masse	97g 12,1	95g 11,9
K	19,45	19,6
Hg	25	25,3
N	} 6,12	6,05
$N(NH_4^+)$		6,17
S	16	16,3

Cette expérience sous ammoniac semble révéler un troisième processus d'hydrolyse conduisant à $2HgSO_4 \cdot 3NH_3$.

En fait, la formule de ce produit est intermédiaire de celles des deux ammines du sulfate de mercure



Aussi avons-nous essayé de préparer $2HgSO_4 \cdot 3NH_3$ à partir de ces deux ammines. Nous avons effectivement pu vérifier que sous atmosphère d'ammoniac :



Ce mélange contient :

- $(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \text{Hg}(\text{NH}_3)_2$. Nous n'avons jamais pu préparer un tel composé, et il est évidemment impossible de savoir comment il peut se comporter.

- $\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$. Comme nous l'avons déjà vu, nous avons :

$$\text{Hg}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{HgNH}_3\text{SO}_4 + \text{NH}_4\text{HSO}_4$$

Jusqu'ici nous n'avons jamais pu à partir d'un tel mélange obtenir le mercuriamidosulfate de mercure. Donc, HgNH_3SO_4 devrait rester dans le mélange final. Or l'hydrothermolyse de ce mercuriimido-disulfate conduit uniquement à la formation de $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$.

Les résultats acquis lors de cette étude peuvent être résumés de la façon suivante :

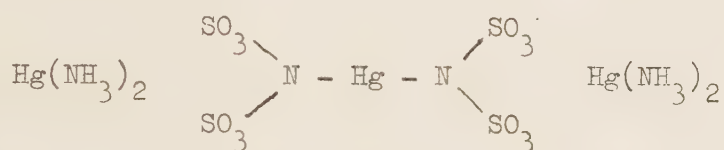
- La rupture par hydrolyse des liaisons N - S conduit à la formation de la monoammine du sulfate de mercure mais pas, à notre connaissance, à la formation du mercuriamidosulfate de mercure.
- La rupture des liaisons Hg - N peut conduire, selon les conditions, au mercuriamidosulfate de mercure ou à la monoammine. Cependant, ce processus ne permet pas de rendre compte de l'hydrothermolyse de $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_2]_2 \text{Hg}[\text{N}(\text{SO}_3)_2]_2$

Les deux modes de rupture envisagés ne sont donc pas totalement satisfaisant.

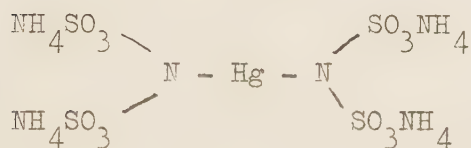
C O N C L U S I O N

Nous nous étions proposés d'étudier la préparation et la thermolyse à l'air des mercuriimidodisulfates.

Les préparations nous ont permis de confirmer l'existence de différents mercuriimidodisulfates et de fixer leur degré d'hydratation. Nous avons également préparé deux composés nouveaux :



et



La préparation originale de ce dernier composé met à profit l'hydrolyse préférentielle des groupements "amido" du mercuriimidodisulfamide.

La thermolyse à l'air de ces produits est caractérisée par l'apparition, en cours de décomposition, du mercuriamidosulfate de mercure $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$. Ce phénomène est curieux. En effet, la thermolyse en atmosphère sèche des mercuriamidosulfates alcalins passe par l'intermédiaire des mercuriimidodisulfates.

Il est donc possible par voie thermique de passer :

- d'un mercuriamidosulfate à un mercuriimidodisulfate, en travaillant en atmosphère sèche.

- d'un mercuriimidodisulfate à un mercuriamidosulfate en travaillant en atmosphère humide.

L'étude thermogravimétrique du mercuriimidodisulfate de strontium nous a permis de mettre en évidence l'apparition, en cours de décomposition, de la monoammine du sulfate de mercure HgNH_3SO_4 . Ce composé étant inconnu jusqu'alors, nous avons étudié ses modes de préparation et quelques unes de ses propriétés.

Pour tenter d'interpréter ces résultats expérimentaux, nous avons supposé que la formation de HgNH_3SO_4 ou de $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$ résultait d'une série de réactions successives : hydrolyse du mercuriimidodisulfate suivie d'une recombinaison des produits d'hydrolyse d'abord formés.

Les différents processus envisagés ne permettent de rendre compte que d'une partie des phénomènes observés. Il nous est donc impossible de proposer un processus général.

Cependant, ces essais d'interprétation se sont révélés fructueux car il nous ont conduits à étudier différentes réactions entre l'oxyde de mercure, le sulfate de mercure, les amines du sulfate de mercure et des sulfates, hydrogénosulfates et amidosulfates alcalins, mettant ainsi en évidence de nombreux modes de formation de $\text{Hg}(\text{HgNSO}_3)_2$ et HgNH_3SO_4 .

Cette étude montre la diversité de nature et de comportement des composés "mercure-azote". Elle souligne la particulière stabilité thermique du mercuriamidosulfate de mercure que l'on rencontre comme intermédiaire dans la décomposition thermique d'un grand nombre de produits contenant du mercure et de l'azote.

Une connaissance approfondie de la chimie de ces composés exigera encore de nombreux travaux.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - M. CAPESTAN. Ann. Chim. 13e série 5 204 (1960)
- 2 - B. PICAUD - M. CAPESTAN. C. R. Acad. Sci. 264 série C 1118 (1967)
- 3 - BERGLUND. Bull. Soc. Chim. FRANCE (1876) (2) 25 452
(1878) 29 422
- 4 - DIVERS - HAGA. J. Chem. Soc. (1892) 61 943
(1896) 69 1620
- 5 - SISLER - AUDRIETH. J. Amer. Chem. Soc. 1938 60 (1947)
- 6 - BOUSQUET. Bull. Soc. Chim. 1543 (1959)
- 7 - KIRSANOV - ZOLOTOV. Zhur. Obschei. Khim. 20 1790 (1950)
- 8 - PICAUD - CAPESTAN. Bull. Soc. Chim. 3984 12 (1966)
- 9 - MILLON. Ann. Chim. Phys. 18 402 (1846)
- 10 - FRANKLIN . J. Amer. Chem. Soc. 29 49 (1907)
- 11 - BERTIN, NAKAGAWA, MIZUSHIMA, LANE, QUAGLIANO
J. Amer. Chem. Soc. 80 525 (1958)
- 12 - MARON, BJERUM. J. Amer. Chem. Soc. 72 3571 (1950)
- 13 - DOYLE - DAVIDSON J. Amer. Chem. Soc. 71 3491 (1948)
- 14 - OBERHAUSER - URBINA. Annales facultad filosofia y educacion
Seccion Quim. 3 119/29 (1946).

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	1
METHODES D'ETUDE	5
CHAPITRE I :	
Préparations, analyse chimique et radiocristallographique.....	8
CHAPITRE II :	
Décomposition thermique à l'air des mercuriimidodisulfates.....	27
CHAPITRE III :	
Etude de la monoamine du sulfate de mercure.....	56
CHAPITRE IV :	
Essais de détermination du processus d'hydrolyse.....	64
CONCLUSION.....	79
BIBLIOGRAPHIE.....	82

DEUXIEME THESE

"Chaleur spécifique des solides"

VU ET APPROUVE

Clermont-Fd, le 4 Décembre 1967

Le Doyen,



[Signature]
J. SAUREL

VU ET PERMIS D'IMPRIMER m⁹43.67
Clermont-Fd, le 8 DEC. 1967

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE
DE CLERMONT-FERRAND

[Signature]

E. LAPALUS



IMPRIMERIE FACULTE DES SCIENCES

CLERMONT-FERRAND

3ème Trimestre 1967

"Chaleur spécifique des solides"

VU ET APPROUVE

Clermont-Fd, le 4 Décembre 1967

Le Doyen,



J. Saurel
J. SAUREL

VU ET PERMIS D'IMPRIMER *m 943.67*
Clermont-Fd, le 8 DEC. 1967

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE
DE CLERMONT-FERRAND

E. Lapalus

E. LAPALUS



IMPRIMERIE FACULTE DES SCIENCES

CLERMONT-FERRAND

3ème Trimestre 1967

DEUXIEME THESE

"Chaleur spécifique des solides"

VU ET APPROUVE

Clermont-Fd, le 4 Décembre 1967

Le Doyen,



J. Saurel
J. SAUREL

VU ET PERMIS D'IMPRIMER *m 943.67*
Clermont-Fd, le 8 DEC. 1967

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE
DE CLERMONT-FERRAND

E. Lapalus

E. LAPALUS

IMPRIMERIE FACULTE DES SCIENCES

CLERMONT-FERRAND

3ème Trimestre 1967

DEUXIEME THESE

"Chaleur spécifique des solides"

VU ET APPROUVE

Clermont-Fd, le 4 Décembre 1967

Le Doyen,



J. Saurel
J. SAUREL

VU ET PERMIS D'IMPRIMER n° 43.67
Clermont-Fd, le 8 DEC. 1967

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE
DE CLERMONT-FERRAND

E. Lapalus

E. LAPALUS



IMPRIMERIE FACULTE DES SCIENCES

CLERMONT-FERRAND

3ème Trimestre 1967

